

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-169567

(43)Date of publication of application : 04.07.1995

(51)Int.Cl.

H05B 33/04

(21)Application number : 05-343635

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.1993

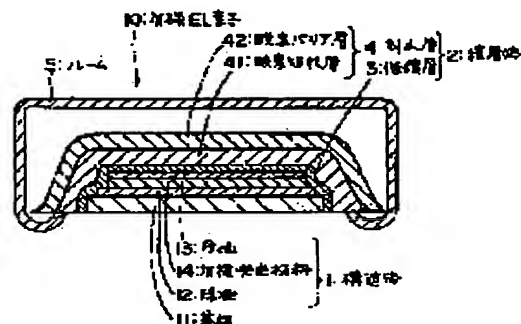
(72)Inventor : SHOJI HIROSHI  
HIRONAKA YOSHIO  
MATSUURA MASAHIDE  
NAKAMURA HIROAKI  
KAWAMURA HISAYUKI

## (54) ORGANIC EL ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the degradation of a light emitting characteristic caused by oxygen or moisture, and maintain a stable light emitting characteristic over a long period of time by arranging a layer of double layers composed of an oxygen barrier layer and an oxygen absorbing layer as a sealing layer of a layered body.

CONSTITUTION: A sealing layer 4 is arranged outside of a structure body 1 as a layered body 2 through a protective layer 3. This sealing layer 4 is composed of one or more sets of double layers by forming an oxygen absorbing layer 41 and an oxygen barrier layer 42 as a single set. An organic compound, an oxygen absorbing compound, a fluorine compound, metallic fine powder and the like having small ionization potential are used as a material used in the oxygen absorbing layer 41. Metallic oxide, nitride, fluoride and the like used as the protective layer 3 are used as the oxygen barrier layer 42.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic EL device characterized by being that in which one [ at least ] of these has the group of the double layer to which the closure layer of said layered product becomes the structure which comes to pinch an organic luminescent material, and a list from an oxygen barrier layer and an oxygen uptake layer transparency or inter-electrode [ translucent / of the pair which counters mutually ] in the organic EL device which has the layered product which consists of the protective layer and/or closure layer which were arranged in the outside of the structure more than a lot.

[Claim 2] The organic EL device according to claim 1 with which the group of the double layer which consists of said oxygen barrier layer and an oxygen uptake layer is characterized by carrying out the laminating of an oxygen uptake layer and the oxygen barrier layer at the electrode side by the side of cathode at this order among the electrodes of said pair which counters mutually.

[Claim 3] The organic EL device according to claim 1 characterized by being what said structure has a substrate, an anode plate, a hole-injection transportation layer, a luminous layer, an electron injection transportation layer, cathode, a protective layer, and a closure layer in this order, and has the lot of the double layer to which that closure layer has an oxygen uptake layer and an oxygen barrier layer in this order more than a lot.

[Claim 4] The organic EL device characterized by either [ at least ] the protective layer of said layered product or a closure layer being what contains adsorption, occlusion, or the ingredient to consume for oxygen in the organic EL device which has the layered product which becomes the structure to which at least one of these comes to pinch an organic luminescent material to inter-electrode [ of transparency or the translucent pair which counters mutually ], and a list from the protective layer and/or closure layer which were arranged in the outside of the structure.

[Claim 5] The organic EL device of claim 1-3 whose protective layer of said layered product is what contains adsorption, occlusion, or the ingredient to consume for oxygen given in any 1 term.

[Claim 6] The organic EL device according to claim 4 or 5 characterized by being what adsorption, occlusion, or the ingredient to consume becomes from one or more matter chosen from the group which consists of magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), an activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, and activated carbon about said oxygen.

[Claim 7] Adsorption, occlusion, or the ingredient to consume said oxygen The impalpable

powder of the metal of the fourth period of the periodic table, A thin film, its metal salt, its oxide, or the impalpable powder of the metal of the fourth period of the periodic table, A thin film, its metal salt, or its oxide Magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), The organic EL device according to claim 4 or 5 characterized by making one or more matter chosen from the group which consists of an activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, and activated carbon support with 10 or less % of the weight of concentration.

[Claim 8] The organic EL device according to claim 7 characterized by the metal of said fourth period of the periodic table being the simple substance of Fe, Co, nickel, Mn, Cr, V, Zn, or Cu, or an alloy more than those kinds.

[Claim 9] The organic EL device according to claim 8 characterized by the alloy of the metal of said fourth period of a periodic table being cobalt oxide (II).

[Claim 10] The hydrocarbon in which adsorption, occlusion, or the ingredient to consume has carbon whose carbon number is the first class of 3–30, or the second class about said oxygen The impalpable powder, the thin film, its metal salt, or its oxide of the metal of the fourth period of the periodic table, The impalpable powder of the metal of the fourth period of the periodic table, a thin film, its metal salt, or its oxide Or magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), The thing which one or more matter chosen from the group which consists of an activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, and activated carbon was made to support with 10 or less % of the weight of concentration, Or the organic EL device according to claim 4 or 5 characterized by infiltrating activated carbon by 1 or less % of the weight of concentration.

[Claim 11] The organic EL device according to claim 4 or 5 characterized by making one or more matter with which adsorption, occlusion, or the ingredient to consume is chosen from the group which consists of magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), an activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, and activated carbon in platinum, palladium, a rhodium, a ruthenium, or silver support said oxygen with 5 or less % of the weight of concentration.

[Claim 12] The organic EL device characterized by being that in which the protective layer of said layered product contains a dehydrating agent in the organic EL device which has the layered product to which at least one of these becomes the structure which comes to pinch an organic luminescent material to inter-electrode [ of transparence or the translucent pair which counters mutually ], and a list from the protective layer and/or closure layer which were arranged in the outside of the structure.

[Claim 13] The organic EL device of claim 1–11 characterized by being that in which the protective layer of said layered product contains a dehydrating agent given in any 1 term.

[Claim 14] The organic EL device according to claim 12 or 13 characterized by the protective layer of said layered product being the solid organic substance.

[Claim 15] The organic EL device of claim 12–14 characterized by being what said dehydrating agent becomes from alkali metal or alkaline earth metal given in any 1 term.

[Claim 16] The organic EL device characterized by being what the closure layer of said layered product becomes from the light or thermosetting resin containing an inorganic composition in the organic EL device which has the layered product to which at least one of these becomes the structure which comes to pinch an organic luminescent material between the electrodes of

- transparency or the translucent pair which counters mutually, and a list from the protective layer and/or closure layer which were arranged in the outside of the structure.

[Claim 17] The organic EL device of claim 1-15 characterized by being what the closure layer of said layered product becomes from the light or thermosetting resin containing an inorganic composition given in any 1 term.

[Claim 18] The organic EL device according to claim 16 or 17 characterized by said inorganic composition being silica glass.

[Claim 19] The structure to which at least one of these comes to pinch an organic luminescent material between the electrodes of transparency or the translucent pair which counters mutually, In the organic EL device which has the layered product which becomes a list from the protective layer and/or closure layer which were arranged in the outside of the structure either [ at least ] the protective layer of said layered product or a closure layer The organic EL device characterized by being what has further at least the organic layer whose oxygen transmission coefficients are below  $1 \times 10^{-12}$  cc-cm/cm<sup>2</sup> and S (cmHg).

[Claim 20] The organic EL device of claim 1-11 characterized by being that in which the protective layer of said layered product has further at least the organic layer whose oxygen transmission coefficients are below  $1 \times 10^{-12}$  cc-cm/cm<sup>2</sup> and S (cmHg) given in any 1 term.

[Claim 21] The organic EL device according to claim 4 to 15 characterized by the closure layer of said layered product being what has further at least the organic layer whose oxygen transmission coefficients are below  $1 \times 10^{-12}$  cc-cm/cm<sup>2</sup> and S (cmHg).

[Claim 22] The organic EL device of claim 1-18 characterized by having further at least the organic layer whose oxygen transmission coefficients are below  $1 \times 10^{-12}$  cc-cm/cm<sup>2</sup> and S (cmHg) further on the outside of the closure layer of said layered product given in any 1 term.

---

[Translation done.]

[0009] Moreover, in the organic EL device which has the layered product which becomes the structure to which at least one of these comes to pinch an organic luminescent material to inter-electrode [ of transparence or the translucent pair which counters mutually ], and a list from the protective layer and/or closure layer which were arranged in the outside of the structure, the organic EL device characterized by either [ at least ] the protective layer of said layered product or a closure layer being what contains adsorption, occlusion, or the ingredient to consume for oxygen is offered.

[0010] Moreover, the organic EL device which is that in which the protective layer of said layered product contains adsorption, occlusion, or the ingredient to consume for oxygen is offered.

[0011] Moreover, the organic EL device characterized by being what adsorption, occlusion, or the ingredient to consume becomes from one or more matter chosen from the group which consists of magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), an activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, and activated carbon about said oxygen is offered.

[0012] Adsorption, occlusion, or the ingredient to consume said oxygen Moreover, the impalpable powder of the metal of the fourth period of the periodic table, A thin film, its metal salt, its oxide, or the impalpable powder of the metal of the fourth period of the periodic table, A thin film, its metal salt, or its oxide Magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), The organic EL device characterized by making one or more matter chosen from the group which consists of an activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, and activated carbon support with 10 or less % of the weight of concentration is offered.

[0013] Moreover, the organic EL device characterized by the metal of said fourth period of the periodic table being the simple substance of Fe, Co, nickel, Mn, Cr, V, Zn, or Cu or an alloy more than those kinds is offered.

[0014] Moreover, the organic EL device characterized by the alloy of the metal of said fourth period of a periodic table being cobalt oxide (II) is offered.

[0015] Moreover, 3-30, a carbon number said oxygen [ adsorption, occlusion, or the ingredient to consume ] A hydrocarbon with the carbon of the first class or the second class The impalpable powder of the metal of the fourth period of the periodic table, A thin film, its metal salt, its oxide, or the impalpable powder of the metal of the fourth period of the periodic table, A thin film, its metal salt, or its oxide Magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), The thing which one or more matter chosen from the group which consists of an activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, and activated carbon was made to support with 10 or less % of the weight of concentration, or the organic EL device characterized by infiltrating activated carbon by 1 or less % of the weight of concentration is offered.

[0016] Moreover, the organic EL device characterized by making one or more matter with which adsorption, occlusion, or the ingredient to consume is chosen from the group which consists of magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), an activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, and activated carbon in platinum, palladium, a rhodium a ruthenium, or silver support said oxygen with 5 or less % of the weight of concentration be offered

[0017] Moreover, in the organic EL device which has the layered product to which at least one

inter-electrode [ of transparence or the translucent pair which counters mutually ], and a list from the protective layer and/or closure layer which were arranged in the outside of the structure, the organic EL device characterized by being that in which the protective layer of said layered product contains a dehydrating agent is offered.

[0018] Moreover, the organic EL device characterized by being that in which the protective layer of said layered product contains a dehydrating agent is offered.

[0019] Moreover, the organic EL device characterized by the protective layer of said layered product being the solid organic substance is offered.

[0020] Moreover, the organic EL device characterized by being what said dehydrating agent becomes from alkali metal or alkaline earth metal is offered.

[0021] Moreover, in the organic EL device which has the layered product to which at least one of these becomes the structure which comes to pinch an organic luminescent material between the electrodes of transparence or the translucent pair which counters mutually, and a list from the protective layer and/or closure layer which were arranged in the outside of the structure, the organic EL device characterized by being what the closure layer of said layered product becomes from the light or thermosetting resin containing an inorganic composition is offered.

[0022] Moreover, the organic EL device characterized by being what the closure layer of said layered product becomes from the light or thermosetting resin containing an inorganic composition is offered.

[0023] Moreover, the organic EL device characterized by said inorganic composition being silica glass is offered.

[0024] Moreover, the structure to which at least one of these comes to pinch an organic luminescent material between the electrodes of transparence or the translucent pair which counters mutually, In the organic EL device which has the layered product which becomes a list from the protective layer and/or closure layer which were arranged in the outside of the structure either [ at least ] the protective layer of said layered product or a closure layer The organic EL device characterized by being what has further at least the organic layer whose oxygen transmission coefficients are below  $1 \times 10^{-12}$  cc-cm/cm<sup>2</sup> and S (cmHg) is offered.

[0025] Moreover, the organic EL device characterized by being that in which the protective layer of said layered product has further at least the organic layer whose oxygen transmission coefficients are below  $1 \times 10^{-12}$  cc-cm/cm<sup>2</sup> and S (cmHg) is offered.

[0026] Moreover, the organic EL device characterized by the closure layer of said layered product being what has further at least the organic layer whose oxygen transmission coefficients are below  $1 \times 10^{-12}$  cc-cm/cm<sup>2</sup> and S (cmHg) is offered.

[0027] Furthermore, the organic EL device characterized by having further at least the organic layer whose oxygen transmission coefficients are below  $1 \times 10^{-12}$  cc-cm/cm<sup>2</sup> and S (cmHg) further on the outside of the closure layer of said layered product is offered.

[0028] Hereafter, the configuration of the organic EL device used for this invention is explained. First, the structure of the organic EL device used for this invention is explained. Especially the configuration is not limited and can take the configuration of arbitration. For example, an anode plate / luminous layer / cathode, an anode plate / hole injection layer / luminous layer / cathode, an anode plate / luminous layer / electronic injection layer / cathode, or an anode plate / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / cathode can be mentioned. Moreover, the layered product of two or more layers is sufficient as each class, and the mixolimnion of two or more ingredients is sufficient as it. These organic substance each class can be formed using the approach of heating by the resistance heating method by a boat.

a filament, etc. which put in the organic substance proposed by Japanese Patent Application No. No. 028659 [ five to ], and evaporating, and making deposit the evaporated organic substance on one electrode, and forming an organic layer. Especially the thickness of each class is not limited. The thickness of each class except the electrode of yin and yang is usually 5nm – 5 micrometers. Moreover, an ingredient is not limited especially if usually used for an organic EL device. Hereafter, the structure of the organic EL device which consists of an anode plate / hole-injection transportation layer / luminous layer / an electron injection transportation layer / cathode is explained concretely.

[0029] \*\* As for the structure of the organic EL device used for substrate this invention, forming on a substrate is desirable. As for the substrate used for this invention, what has transparency is desirable, and glass, a transparent plastic, a quartz, etc. can specifically be mentioned.

[0030] \*\* At least one of these of the electrode used for electrode this invention is for the transparence which consists of transparence or a translucent electrode (an anode plate and cathode) of a pair which counters mutually, or supposing that it is translucent acquiring transparency.

\*\* -1 As an anode plate used for anode plate this invention, what uses the large (4eV or more) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, and such mixture of a work function as electrode material can be used suitably. As an example of such electrode material, a transparent material or translucent ingredients with a dielectric, such as metals, such as Au, CuI, ITO and SnO<sub>2</sub>, and ZnO, can be mentioned. This anode plate can create these pole matter by making a thin film form by approaches, such as vacuum evaporatio and sputtering. When taking out luminescence from this electrode, it is desirable to make permeability larger than 10%, and, as for the sheet resistance as an electrode, it is desirable to carry out to below hundreds of ohms / \*\*. Although thickness is furthermore based also on an ingredient, 10nm – 1 micrometer can usually be preferably chosen in 10–200nm.

[0031] \*\* -2 What uses the small (4eV or less) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, and such mixture of a work function as electrode material as cathode one side and cathode can be used. As an example of such electrode material, a sodium and sodium-potassium alloy, magnesium, a lithium, magnesium / copper mixture, aluminum/(aluminum 2O<sub>3</sub>), an indium, a rare earth metal, etc. can be mentioned. This cathode can create such electrode material by making a thin film form by approaches, such as vacuum evaporatio and sputtering. Moreover, as for the sheet resistance as an electrode, it is desirable to carry out to below hundreds of ohms / \*\*, and 10nm – 1 micrometer of thickness can usually be preferably chosen in 50–200nm. In addition, in this EL element, it is desirable in order for transparence or supposing that it is translucent to penetrate either this anode plate or cathode, and for the electrode itself to penetrate luminescence and to raise the ejection effectiveness of luminescence.

[0032] \*\* As an organic compound usable as an ingredient of a luminous layer luminous layer, although there is especially no limitation, it can mention fluorescent brighteners, such as a benzothiazole system, a benzimidazole system, and a benzoxazole system, a metal chelation oxy-NOIDO compound, a styryl benzenoid compound, etc.

[0033] If a compound name is shown concretely, what is indicated by JP,59-194393,A can be mentioned, for example. As the example of representation, it is 2 and 5-screw (5, 7-G t-pentyl-2-benzoxazolyl). – 1, 3, 4-thiadiazole, A 4 and 4'-bis(5, 7-t-pentyl-2-benzoxazolyl) stilbene. 4 and 4' bis[ – 1 [5 and 7-G (2-methvl-2-butvl)-2-benzoxazolvl] stilbene. 2. a 5-bis(5,



7-G t-pentyl-2-benzoxazolyl) thiophene, 2, a 5-bis[5-alpha and alpha-dimethylbenzyl-2-benzoxazolyl] thiophene, 2, 5-screw [5 and 7-G (2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazolyl]-3, 4 diophenyl thiophene, 2, a 5-bis(5-methyl-2-benzoxazolyl) thiophene, A 4 and 4'-bis(2-benzoxazolyl) biphenyl, 5-methyl-2-[2-[4-(5-methyl-2-benzoxazolyl) phenyl] vinyl] benzooxazole, Benzooxazole systems, such as 2-[2-(4-chlorophenyl) vinyl] [1 and 2-naphthyl] oxazole, 2-2'-(p-phenylenedivinylene)- Benzothiazole systems, such as screw benzothiazole, Fluorescent brighteners, such as benzimidazole systems, such as 2-[2-[4-(2-benzimidazolyl) phenyl] vinyl] benzimidazole and 2-[2-(4-carboxyphenyl) vinyl] benzimidazole, can be mentioned. Furthermore, other useful compounds are enumerated by the chemistry OBU synthetic soybeans 1971, 628-637 pages, and 640 pages.

[0034] As said chelation oxy-NOIDO compound, what is indicated by JP,63-295695,A, for example can be used. As the example of representation, tris (eight quinolinol) aluminum, bis(eight quinolinol) magnesium, Bis([Benzof]-eight quinolinol) zinc, bis(2-methyl-8-quinolate) aluminum oxide, A tris (eight quinolinol) indium, tris (5-methyl-eight quinolinol) aluminum, An eight-quinolinol lithium, a tris (5-chloro-eight quinolinol) gallium, 8-hydroxyquinoline system metal complexes, dilithium EPINTORI dione, etc., such as bis(5-chloro-eight quinolinol) calcium and Pori [zinc (II)-bis(8-hydroxy-5-KINORI nonyl) methane], can be mentioned.

[0035] Moreover, as said styryl benzenoid compound, what is indicated by the Europe patent No. 0319881 specification and the Europe patent No. 0373582 specification, for example can be used. As the example of representation, 1, 4-bis(2-methyl styryl) benzene, 1, 4-bis(3-methyl styryl) benzene, 1, 4-bis(4-methyl styryl) benzene, JISUCHIRIRU benzene, 1, 4-bis(2-ethyl styryl) benzene, 1, 4-bis(3-ethyl styryl) benzene, 1, 4-bis(2-methyl styryl)-2-methylbenzene, 1, and 4-bis(2-methyl styryl)-2-ethylbenzene etc. can be mentioned.

[0036] Moreover, the JISUCHIRIRU pyrazine derivative currently indicated by JP,2-252793,A can also be used as an ingredient of a luminous layer. As the example of representation, 2, 5-bis(4-methyl styryl) pyrazine, 2, 5-bis(4-ethyl styryl) pyrazine, 2, 5-bis[2-(1-naphthyl) vinyl] pyrazine, 2, 5-bis(4-methoxy styryl) pyrazine, 2, and 5-bis[2-(4-biphenyl) vinyl] pyrazine, 2, and 5-bis[2-(1-pyrenyl) vinyl] pyrazine etc. can be mentioned. As other things, the polyphenyl system compound currently indicated by for example, the Europe patent No. 0387715 specification can also be used as an ingredient of a luminous layer.

[0037] Furthermore, the fluorescent brightener, metal chelation oxy-NOIDO compound which were mentioned above, In addition to a styryl benzenoid compound etc., and [ non / for example, / 12-phthaloperi /, (J.Appl.Phys., the 27th volume, L713 (1988)) ] 1, 4-diphenyl-1,3-butadiene, 1, 1 and 4, and 4-tetra-phenyl-1,3-butadiene (above Appl. Phys. Lett., the 56th volume, L799 (1990)), The North America Free Trade Agreement RUIMIDO derivative (JP,2-305886,A), a perylene derivative (JP,2-189890,A), An OKISA diazole derivative (JP,2-216791,A or OKISA diazole derivative indicated by Hamada and others at the 38th applied-physics relation union lecture meeting), An aldazine derivative (JP,2-220393,A), a PIRAJIRIN derivative (JP,2-220394,A), A cyclopentadiene derivative (JP,2-289675,A), a pyrrolo pyrrole derivative (JP,2-296891,A), A styryl amine derivative (Appl.Phys.Lett., the 56th volume, L799 (1990)), A coumarin system compound (JP,2-191694,A), the international public presentation official report WO 90/13148, Appl.Phys.Lett., vol 58, 18, and P1982 (1991) A high molecular compound which is indicated It can use as an ingredient of a luminous layer.

[0038] It is desirable to use an aromatic series JIMECHIRI DIN system compound (thing of the indication to the Europe patent No. 0388768 specification or JP,3-231970,A) as an ingredient of

a luminous layer especially in this invention. As an example, a - bis(2 and 2-G t-buthylphenyl vinyl) biphenyl, and 1, 4-phenylene dimethylidyne, 4, and 4-phenylene dimethylidyne, 2, 5-xylene JIMECHIRI DIN, 2,6-naphthylenedimethylidyne, 1,4-biphenylene dimethylidyne, 1, 4-p-terephylene dimethylidyne, 9, 10-anthracene G RUJIRU methylidyne, 4, and 4 '4, 4'-bis(2 and 2-diphenyl vinyl) biphenyl etc. can mention those derivatives.

[0039] Thus, although there is especially no limitation about the thickness of the luminous layer formed and it can choose suitably according to a situation, the range of 5nm - 5 micrometers is usually desirable. The luminous layer in an organic EL device can pour in an electron hole from an anode plate or a hole injection layer at the time of electric-field impression, and offers the place of the recombination of the transportation function and electron to which the charge (an electron and electron hole) which can pour in an electron, and which it impregnation-functioned and was poured in is moved by the force of electric field, and an electron hole from cathode or an electronic injection layer, and has the luminescence function to tie this to luminescence etc. In addition, an electron hole is poured in, easy and an electron are poured in and a difference may be between easy. Moreover, although size may be in the transportation function in which it is expressed with the mobility of an electron hole and an electron, it is desirable to move either at least.

[0040] \*\* As an ingredient of the hole injection layer formed if needed [ hole injection layer ], the thing of arbitration can be chosen and used out of what is commonly used as a hole-injection ingredient of a photo conductor conventionally, or the well-known thing currently used for the hole injection layer of an organic EL device. The ingredient of a hole injection layer may have any of impregnation of an electron hole, and electronic obstruction nature they are, and either the organic substance or an inorganic substance is OK as it.

[0041] As an example, for example A triazole derivative (reference, such as a U.S. Pat. No. 3,112,197 number specification), An OKISA diazole derivative (reference, such as a U.S. Pat. No. 3,189,447 number specification), an imidazole derivative (reference, such as JP,37-16096,B) and the poly aryl alkane derivative (a U.S. Pat. No. 3,615,402 number specification --) A 3,820,989 specification, a 3,542,544 specification, JP,45-555,B, a 51-10983 official report, JP,51-93224,A, A 55-17105 official report, a 56-4148 official report, a 55-108667 official report, Reference, such as a 55-156953 official report and a 56-36656 official report, a pyrazoline derivative and a pyrazolone derivative (a U.S. Pat. No. 3,180,729 specification --) A 4,278,746 specification, JP,55-88064,A, A 55-88065 official report, a 49-105537 official report, a 55-51086 official report, A 56-80051 official report, a 56-88141 official report, a 57-45545 official report, Reference, such as a 54-112637 official report and a 55-74546 official report, a phenylenediamine derivative (a U.S. Pat. No. 3,615,404 specification --) JP,51-10105,B, a 46-3712 official report, a 47-25336 official report, Reference, such as JP,54-53435,A, a 54-110536 official report, and a 54-119925 official report, an arylamine derivative (a U.S. Pat. No. 3,567,450 specification and a 3,180,703 specification --) A 3,240,597 specification, a 3,658,520 specification, A 4,232,103 specification, a 4,175,961 specification, A 4,012,376 specification, JP,49-35702,B, A 39-27577 official report, JP,55-144250,A, a 56-119132 official report, Reference, such as a 56-22437 official report and the West German patent No. 1,110,518 specification, An amino permutation chalcone derivative (reference, such as a U.S. Pat. No. 3,526,501 specification), An oxazole derivative (thing of an indication on U.S. Pat. No. 3,257,203 specifications etc.), A styryl anthracene derivative (reference, such as JP,56-46234,A), full -- me -- non -- a derivative (reference, such as JP,54-110837,A) and a hvdrazone derivative (a U.S. Pat. No. 3.717.462 specification --) JP.54-59143.A. a 55-52063

official report, a 55-52064 official report, A 55-46760 official report, a 55-85495 official report, a 57-11350 official report, Reference, such as a 57-148749 official report and JP,2-311591,A, a stilbene derivative (JP,61-210363,A and a 61-228451 official report --) A 61-14642 official report, a 61-72255 official report, a 62-47646 official report, A 62-36674 official report, a 62-10652 official report, a 62-30255 official report, A 60-93445 official report, a 60-94462 official report, a 60-174749 official report, Reference, silazane derivatives (U.S. Pat. No. 4,950,950 specification), such as a 60-175052 official report, The conductive polymer oligomer (especially thiophene oligomer) currently indicated by a polysilane system (JP,2-204996,A), an aniline system copolymer (JP,2-282263,A), and JP,1-211399,A can be mentioned.

[0042] Although the above-mentioned thing can be used as an ingredient of a hole injection layer A porphyrin compound (thing of the indication to JP,63-2956965,A etc.), an aromatic series tertiary-amine compound and a styryl amine compound (a U.S. Pat. No. 4,127,412 specification --) JP,53-27033,A, a 54-58445 official report, a 54-149634 official report, A 54-64299 official report, a 55-79450 official report, a 55-144250 official report, It is desirable reference, such as a 56-119132 official report, a 61-295558 official report, a 61-98353 official report, and a 63-295695 official report, and to use especially an aromatic series tertiary-amine compound.

[0043] As an example of representation of the above-mentioned porphyrin compound, porphin, 1, 10 and 15, 20-tetrapod phenyl-21H, and 23H-porphin copper (II), 1, 10, 15, 20-tetrapod phenyl-21H, and 23H-porphin zinc (II), 5, 10, 15, 20-tetrakis (pentafluorophenyl)-21H, and 23H-porphin, Silicon phthalocyanine oxide, aluminum phthalocyanine chloride, A phthalocyanine (non-metal), a dilithium phthalocyanine, a copper tetramethyl phthalocyanine, A copper phthalocyanine, a chromium phthalocyanine, a zinc phthalocyanine, a lead phthalocyanine, titanium phthalocyanine oxide, Mg phthalocyanine, a copper octamethyl phthalocyanine, etc. can be mentioned.

[0044] moreover, as an example of representation of said aromatic series tertiary-amine compound and a styryl amine compound N, N, N', and N' -- the -- tetra-phenyl --4 and 4' -- diamino phenyl -- N, N'-diphenyl-N, N'-screw-(3-methylphenyl)-[1 and 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine, A 2 and 2-bis(4-G p-tolylamino phenyl) propane, 1, and 1-bis(4-G p-tolylamino phenyl) cyclohexane, N, N, N', and N' -- the -- tetra--p-tolyl --4 and 4' -- diamino phenyl -- 1 and 1-bis(4-G p-tolylamino phenyl)-4-phenylcyclohexane, A bis(4-dimethylamino-2-methylphenyl) phenylmethane, A bis(4-G p-tolylamino phenyl) phenylmethane, N, N'-diphenyl-N, N'-JI (4-methoxyphenyl) -4, a 4'-diamino biphenyl, N, N, N', and N' -- the -- tetra-phenyl --4 and 4' -- diamino phenyl ether -- 4 and 4'-bis(diphenylamino) KUODORI phenyl, N and N, N-Tori (p-tolyl) amine, 4-(G p-tolylamino)-4'-[4 (G p-tolylamino) Styryl] stilbene, 4-N and N-diphenylamino-(2-diphenyl vinyl) benzene, 3-methoxy-4'-N, and N-diphenylamino still benzene, N-phenyl carbazole, etc. can be mentioned. Moreover, the above-mentioned aromatic series JIMECHIRI DIN system compound shown as an ingredient of a luminous layer can also be used as an ingredient of a hole injection layer.

[0045] Although especially the thickness as a hole injection layer is not restricted, it is usually 5nm - 5 micrometers. This hole injection layer may be 1 layer structure which consists of one sort of the ingredient mentioned above, or two sorts or more, and may be double layer structure which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation.

[0046] \*\* As the ingredient, the thing of arbitration can be chosen and used for the electronic injection layer formed if needed [ electronic injection layer ] out of a conventionally well-known

compound that what is necessary is just to have the function to transmit the electron poured in from cathode to a luminous layer.

[0047] as an example -- nitration full -- me -- non -- a derivative and JP,57-149259,A -- The anthra quinodimethan derivative currently indicated by the 58-55450 official report, the 63-104061 official report, etc., Polymer Preprints, Japan Vol.37, the diphenyl quinone derivative indicated by the No.3(1988) p.681 grade, Heterocycle tetracarboxylic acid anhydrides, such as a thiopyran dioxide derivative and naphthalene perylene, A carbodiimide, Japanese Journal of Applied Physics, 27, L 269 (1988), The full ORENIRIDEN methane derivative currently indicated by JP,60-69657,A, the 61-143764 official report, the 61-148159 official report, etc., The anthra quinodimethan derivative and anthrone derivative which are indicated by JP,61-225151,A, the 61-233750 official report, etc., Appl.Phys.Lett., the OKISA diazole derivative indicated by Hamada and others at 55, 15, 1489, or the above-mentioned 38th applied-physics relation union lecture meeting, a series of electron transport nature compounds currently indicated by JP,59-194393,A are mentioned. In addition, although said electron transport nature compound was indicated as an ingredient of a luminous layer in JP,59-194393,A, according to examination of this invention person, it became clear that it can use also as an ingredient of an electronic injection layer.

[0048] Moreover, the metal complex of an eight-quinolinol derivative, tris (eight quinolinol) aluminum, tris (5, 7-dichloro-eight quinolinol) aluminum, tris (5, 7-dibromo-eight quinolinol) aluminum, tris (2-methyl-eight quinolinol) aluminum, etc. the metal complex that the central metal of these metal complexes placed and replaced with In, Mg, Cu, calcium, Sn, or Pb, etc. can specifically be used as an ingredient of an electronic injection layer. In addition, that by which a metal free-lancer, metal phthalocyanines, or those ends are permuted by the alkyl group, the sulfone radical, etc. is also desirable. Moreover, the JISUCHIRIRU pyrazine derivative illustrated as an ingredient of a luminous layer can also be used as an ingredient of an electronic injection layer.

[0049] Although especially the thickness as an electronic injection layer is not restricted, it is usually 5nm - 5 micrometers. This electronic injection layer may be 1 layer structure which consists of one sort of the ingredient mentioned above, or two sorts or more, and may be double layer structure which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation.

[0050] Next, the layered product (a protective layer and/or closure layer) used for this invention is explained concretely, referring to a drawing for every invention. At the time of production of an organic EL device, a protective layer is used in order to prevent the effect of the mechanical failure in the case of electrode terminal installation and oxygen, and moisture. A closure layer is used in order to prevent the effect of external oxygen and moisture everlastingly.

[0051] 1. The organic EL device of invention of the first invention first is having the closure layer 4 arranged in the outside of the structure 1 through a protective layer 3 as a layered product 2, as shown in drawing 1 . This closure layer 4 consists of more than lots of the double layer which made the lot the oxygen uptake layer 41 and the oxygen barrier layer 42. Hereafter, it explains still more concretely about a protective layer 3 and the closure layer 4.

[0052] 1) Although it is not necessary to necessarily prepare if damage is not done to the lower structure 1 from the chemical property of the ingredient itself which constitutes the protective layer closure layer 4, or the physical contact at the time of the laminating, it is desirable to establish damage on the structure 1 from a viewpoint of pressing down to the minimum. In the

desirable mode of the first invention, the protective layer which becomes the outside surface of the structure first mentioned above from an electric insulation inorganic compound is prepared. Although the protective layer should just be prepared on the main front face of a counterelectrode at least, especially its thing established all over the outside surface of the structure is desirable. Moreover, it is desirable on structure to prepare a protective layer on the main front face of a counterelectrode the part top in which the counterelectrode is not prepared in the inside on the front face of main of a layer where the counterelectrode became the substrate of a counterelectrode at least in the organic EL device formed in a part of main front face of the layer of either a luminous layer, a hole injection layer or an electronic injection layer. The electric insulation inorganic compound which is the ingredient of a protective layer That what is necessary is just the thing of the electric insulation which can form membranes with physical vapor deposition (it may be hereafter called PVD) As an example, MgO, GeO, aluminum 2O<sub>3</sub>, NiO, CaO, Oxides, such as BaO, Fe 2O<sub>3</sub>, Y2O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and titanium oxide, AlN -- BN -- Si -- three -- N -- four -- Li -- three -- N -- etc. -- a nitride -- SiC -- TiC -- etc. -- carbide -- SrS -- EuS -- CuS -- ZnS -- etc. -- a sulfide -- or -- MgF -- two -- Mg -- (-- OH --) -- two -- BaSO -- four etc. -- various kinds of electric insulation inorganic compounds can be mentioned. Especially metal \*\*\*\*\*, such as GeO, MgO and aluminum 2O<sub>3</sub> which can form membranes on comparatively mild conditions, and NiO, are desirable by reactant vacuum deposition etc. among these electric insulation inorganic compounds.

[0053] The protective layer which consists of an electric insulation inorganic compound can be prepared by the PVD according to the inorganic compound to be used. In making into a luminescence side the side which prepared the protective layer, it chooses an ingredient and the formation approach so that the protective layer excellent in the translucency over EL light from an organic EL device may be obtained. Although various approaches are learned as PVD, it is desirable to apply a vacuum deposition method or a spatter. Although they are subdivisible as follows, for example, it is applicable even if it is which technique.

a. b. spatter 2 pole spatters, such as a vacuum-evaporation-technique resistance heating method, an electron-beam-heating method, a radio frequency heating method, a reactive deposition method, a molecular beam epitaxy method, hot wall vacuum deposition, the ion plating method, and the ionized cluster beam method, the 2 pole magnetron sputtering method, three poles and the 4 pole plasma spatter method, a reactant spatter, the ion beam spatter method, or the approach that combined these [0054] As for formation of a protective layer, it is desirable to carry out so that the organic substance which constitutes the structure which is going to prepare a protective layer may not denaturalize. Although conditions for the organic substance not to denaturalize change with properties, such as the class and thermal resistance which the organic substance has, if it puts in another way, it is desirable to keep the temperature of the organic substance general at 200 degrees C or less, and it is desirable to keep at 100 more degrees C or less. Of course, it is not this limitation when an ingredient strong against heat is used like a high molecular compound as the organic substance of business, such as a luminous layer. Below, desirable formation conditions are described according to an approach.

\*\* The approaches that it is desirable also in \*\*\*\*\* are a reactive deposition method and electron beam vacuum deposition, for example, when the case where the protective coat which consists of a metallic oxide (MgO) by the reactive deposition method is formed is taken for an example, vacuum evaporation time amount has 1 or less preferably good hour for 2 or less hours. 20 or less minutes is still more preferably good. Especially the degree of vacuum in

the vacuum chamber before vacuum evaporation has  $6 \times 10^{-3}$  or less desirable Pa, in the phase which introduced oxygen and/or a steam in the vacuum chamber after that, sets preferably  $7 \times 10^{-3}$  or more Pa of pressures in a vacuum chamber to  $1 \times 10^{-2}$  or more Pa, and heats and vapor-deposits after this  $1 \times 10^{-2}$  or less Pa of metals Mg which are a vacuum evaporation raw material at 1000 degrees C or less. Especially an evaporation rate has a desirable second in 3nm /or less a second 10nm /or less.

**\*\* Generally the spatter method spatter has energy higher than a vacuum deposition method in order to calculate the matter to make it deposit from a target with ion. Therefore, conditions are severer than a vacuum deposition method. Especially a desirable approach is the reactant spatter method ion beam spatter method in a spatter. When the case (sputtering of the metal Mg is carried out, and it oxidizes by the ion beam of oxygen) where the protective coat which consists of MgO by the reactant ion beam spatter method is formed is taken for an example, vacuum evaporation time amount has 10 or less still more preferably good minutes 30 or less minutes preferably for 1 or less hour. Moreover, as for especially the acceleration voltage of oxygen ion, less than [ 600V ] is desirable below 1200V, and especially the beam current has desirable 60mA or less 500mA or less.**

[0055] the thickness of the protective layer formed as mentioned above -- an evaporation rate and vacuum evaporation time amount -- it serves, and it suits, and is come out and decided. Although a protective layer can expect the effectiveness so that it is thick, in order to prepare a thick protective layer, vacuum evaporation time amount must be lengthened, or an evaporation rate must be carried out early, and the damage of the organic substance in the structure also becomes large in connection with this. Therefore, an upper limit is needed also for the thickness of a protective layer. For example, since the damage which the organic substance receives is serious when forming MgO with reactant vacuum deposition, and membranes are formed with the highest evaporation rate (10nm/(second)), it is necessary to carry out vacuum evaporation time amount in this case in 20 or less minutes. And the upper limit of the thickness at this time is about 12 micrometers. On the other hand, the minimum of the thickness of a protective layer is decided by existence of the protective effect, and generally it is too thin to fully demonstrate the function as a protective layer in less than about 10nm. In addition, it is desirable to inhibit property degradation of the luminous layer like the formation fault of a protective layer and a counterelectrode as much as possible from from [ in obtaining a long lasting organic EL device ], and it is desirable to form a protective layer under a vacuum environment for that purpose. And since it is the same, especially the thing for which from formation of the luminous layer which constitutes the structure to formation of a protective layer is performed under a series of vacuum environments is desirable.

[0056] Moreover, in this invention, an electric insulation macromolecule can be suitably used as other ingredients of a protective layer. Although this electric insulation high molecular compound should be just meltable to fluorine system solvents, such as what can form membranes with physical vapor deposition (it may be hereafter called PVD), a thing which can form membranes by chemistry gaseous-phase contact printing (it may be hereafter called a CVD method) or perfluoro alcohol, the perfluoro ether, and a perfluoro amine, especially the thing that has small moisture vapor transmission is desirable. As an example of each electric insulation high molecular compound, the following can be mentioned, respectively.

[0057] **\*\* The electric insulation high molecular compound polyethylene which can form membranes by PVD, polypropylene, polystyrene, polymethylmethacrylate, polyimide (that to which two kinds of monomers were made to deposit on a substrate. and carried out the**

polymerization.) A technical journal, 1988 and 30, 22 reference, polyurea (that to which two kinds of monomers were made to deposit on a substrate, and carried out the polymerization.) The copolymer of a technical journal, 1988 and 30, 22 reference, the fluorine system high molecular compound currently indicated by JP,63-18964,A, the fluorine system high molecular compound currently indicated by JP,63-22206,A, the fluorine system high molecular compound currently indicated by JP,63-238115,A, polytetrafluoroethylene, polychlorotrifluoroethylene resin, poly dichlorodifluoroethene, chlorotrifluoroethylene, and dichlorodifluoroethene, the fluorine-containing copolymer which has cyclic structure (refer to Japanese-Patent-Application-No. No. 129852 [ three to ] official report).

[0058] \*\* The electric insulation high molecular compound polyethylene which can form membranes with a CVD method [a plasma polymerization method (plasma CVD)], polytetrafluoroethylene, a polyvinyl trimethyl silane, poly methyl trimetoxysilane, a polysiloxane, etc.

[0059] \*\* The fluorine system high molecular compound currently indicated by electric insulation high-molecular-compound JP,63-18964,A meltable to fluorine system solvents, such as perfluoro alcohol, the perfluoro ether, and a perfluoro amine, The fluorine system high molecular compound currently indicated by JP,63-22206,A, The fluorine system high molecular compound currently indicated by JP,63-238115,A, Fluorine system high molecular compounds, such as a copolymer of polychlorotrifluoroethylene resin, poly dichlorodifluoroethene, chlorotrifluoroethylene, and dichlorodifluoroethene, and a fluorine-containing copolymer (refer to Japanese-Patent-Application-No. No. 129852 [ three to ] official report) which has cyclic structure.

[0060] A protective layer can be prepared according to the high molecular compound to be used with PVD (high molecular compound of the above-mentioned \*\*), a CVD method (high molecular compound of the above-mentioned \*\*), the cast method, or a spin coat method (high molecular compound of the above-mentioned \*\*), respectively. Although the protection layer thickness in this case is based also on the ingredient and the formation approach of using, it is desirable that it is 10nm - 100 micrometers. Moreover, in making into a luminescence side the side which prepared the protective layer, it chooses an ingredient and the formation approach so that the protective layer excellent in the translucency over EL light from an organic EL device may be obtained. Formation of the protective layer by the all directions method can be performed by [ as being the following ].

- PVD can use the same approach as the case of an inorganic electric insulation macromolecule. Although membrane formation conditions change with a raw material and classes of PVD to apply For example, in the case of vacuum evaporation technique (a resistance heating method, an electron-beam-heating method, radio frequency heating method)  $1 \times 10^{-2}$  or less Pa of degree of vacuums before vacuum evaporation preferably in general  $6 \times 10^{-3}$  or less Pa, Whenever [ stoving temperature / of the source of vacuum evaporation ] is 600 degrees C or less, substrate temperature is 100 degrees C or less preferably [ 200 degrees C or less ] in general, and it is preferably [ in general / 700 degrees C or less ] desirable to form an evaporation rate as 3nm/second or less preferably [ second ] 50nm /or less.

[0061] - The plasma polymerization which carries out the polymerization of the monomer of gases, such as CVD method ethylene and a propylene, by the plasma is desirable. Since substrate temperature becomes an elevated temperature, the general pyrolysis CVD is unsuitable.

[0062] - Obtain a protective layer by carrying out an air dried for 8 to 16 hours after dissolving



the cast method raw material in fluorine system solvents, such as perfluoro alcohol, the perfluoro ether, or a perfluoro amine, and developing this solvent to the structure. Although \*\*\*\*\* in between, whenever it may make it dry exceeding 16 hours if the drying time is 8 hours or more, since the big difference to extent of desiccation does not come out, it is unsuitable. About \*\*\*\* 12 hour is suitable for the drying time. The concentration of the raw material in a solution is suitably chosen according to the protection layer thickness made into the purpose.

[0063] – Obtain a protective layer by making it dry like the case of the cast method after carrying out suitable amount dropping on the structure which is rotating preferably the solution obtained like the case of the spin coat method above-mentioned cast method by 200 – 8000rpm 100 to 20000 rpm and rotating this structure for 10 to 30 seconds preferably for further 5 to 60 seconds as it is. Although the drip of the solution at this time changes with the structure or magnitude of an organic EL device which it is going to close, it is 0.5–3ml preferably 0.6–6ml in the usual structure or the usual organic EL device of magnitude (25x75x1.1mm) of slide glass. although the concentration of the raw material in a solution is suitably chosen like the case of the cast method according to the protection layer thickness made into the purpose -- the range -- the case of the cast method -- narrow -- 1–40 from points, such as control of thickness, and membranous homogeneity, -- g/100ml is 4–20g / 100ml preferably.

[0064] In addition, also in which approach of the cast method and a spin coat method, a vacuum dryer etc. is used after an air dried, 30–100 degrees C, it is 50–80 degrees C preferably, and drying further is preferably desirable for 8 to 16 hours for 1 to 24 hours.

[0065] 2) Closure layer \*\* configuration : carry out the laminating of the group of a double layer which has the oxygen uptake layer 41 and the oxygen barrier layer 42 from the nearer one in the cathode 13 side of the structure 1 at this order more than a lot on said protective layer 3.

\*\* Thickness : a number – 100 micrometers of numbers have a desirable lot.

\*\* The laminating approach : it is desirable to adopt the laminating approach of suppressing damage on the structure at the time of a laminating as much as possible. The same laminating approach as a protective layer can be used. Dip coating, the spin coating approach, etc. which are learned as the method of application of a giant molecule can be used for others.

Oxygen uptake layer : \*\* As an ingredient used for the oxygen uptake layer 41 (i) The small organic compound of ionization POTENSHARUI, for example, the electron hole transportation ingredient of an electrophotography photo conductor, (ii) oxygen adsorbent compounds, such as an amine system compound and a hydrazone compound, (iii) small metals of a work function, such as Fe, Co, nickel and Cu whose (iv) metal impalpable powder, for example, particle size, such as a fluorine system compound, for example, the inactive liquid of fluorinated hydrocarbon etc., is about several micrometers and alkali metal, and a rare earth metal, -- for example aluminum, In, Mg, Yb, Zr, Na, K, etc. can be mentioned. As a gestalt of the absorption layer of oxygen, the distributed film (butyral resin, PC, PS, etc.) to the solid-state liquids (vacuum evaporationo film, spatter film, etc.) or giant molecule of the simple substance of the above-mentioned matter can be mentioned.

\*\* As an oxygen barrier layer oxygen barrier layer, polyamide system resin, such as the metallic oxide used as a protective layer, a nitride, a fluoride and the matter with which it is known that an oxygen transmission coefficient is small, for example, polyvinyl alcohol, isobutylene isoprene rubber, polyethylene, poly nitril system resin, a polyvinylidene chloride (saran), and nylon 6, etc. can mention Si system nitride well-known as PASSHUBESHON film of a semiconductor device etc. As a gestalt of an oxygen barrier layer, the vacuum evaporationo film of the above-mentioned matter the snatter film the macromolecule sreading film. etc. can be



mentioned.

**\*\*** Still more in addition to this, a frame 5 may be further formed in the outside of this closure layer 4 with glass or resin if needed.

[0066] 2. The organic EL device of invention of the second invention second is characterized by either [ at least ] the protective layer 3 of a layered product 2 or the closure layer 4 containing adsorption, occlusion, or the ingredient 6 to consume for oxygen, as shown in drawing 2 . In this second invention, it is not necessary to carry out strict distinction with a protective layer and a closure layer. Moreover, only one side may be prepared. In addition, when a solid is used as a closure layer, as for a glue line 7, it is desirable to use it in order to perform the closure with a substrate more powerfully. A closure layer may be made to use also [ glue line ]. making adsorption, occlusion, or the ingredient to consume contain oxygen in either these protective layers and a closure layer (henceforth protection closure layer 2') -- the oxygen inside the component of a minute amount -- adsorption and occlusion -- or it is made to consume and the effect of the oxygen to an electrode or an organic material is prevented. The matter with which adsorption etc. carries out oxygen into a glue line may be made to contain. As the adsorption approach of oxygen, any of physical adsorption and chemisorption are sufficient. In addition, it can say that oxygen is taken in physically [ the occlusion of oxygen ], or chemically, and inclusion, an intercalation, and adsorption can be mentioned as the approach, for example. Consumption of **\*\*\*\*\*** can mean consumption of the oxygen by the chemical reaction, and can mention oxygen and coordination, such as hydroxylation, peroxidation, and hydration, as the approach, for example. As a gestalt of a protection closure layer, if a substrate and the structure can be covered, there will be especially no limit. When a protection closure layer consists of a metaled tabular object, a metal thin film, the film made of resin, resin mold goods, and glassware, an oxygen adsorbent etc. may be applied, or it may microencapsulate and you may make it apply or vapor-deposit. Moreover, when two, a protective layer and a closure layer, are distinguished and prepared, you may insert between them. Moreover, when a protection closure layer consists of gel, a letter of half-kneading, and liquefied matter, an oxygen adsorbent etc. can be kneaded and it can be used dispersedly. Moreover, when producing a protection closure layer using thermosetting resin, a photo-setting resin, or reactant resin, an oxygen adsorbent etc. can be kneaded in a raw material and can be dispersedly used for it. Although various adhesives can be used when pasting up a protection closure layer on a substrate, an oxygen adsorbent etc. may be kneaded and used into adhesives. As for the content of an oxygen adsorbent etc., it is desirable that it is 10 or less % of the weight among a protection closure layer. When it exceeds 10 % of the weight, the homogeneity of a protection closure layer may be spoiled. 0.01 – 5% is still more desirable.

[0067] As adsorption, occlusion, or an ingredient to consume, the following matter can be mentioned for oxygen, for example.

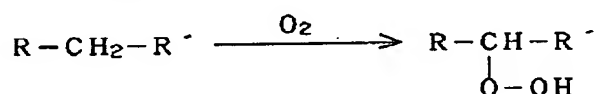
**\*\*** What consists of one or more matter chosen from the group which consists of magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), an activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, and activated carbon (what was calcinated at the temperature of 120 degrees C or more among inert gas is desirable.) [0068] **\*\*** The impalpable powder of the metal (Fe, Co, nickel, Mn, Cr, V, Zn, Cu) of the fourth period of the periodic table, A thin film, its metal salt, its oxide, or the metal of the fourth period of the periodic table (Fe, Co, nickel, Mn, Cr, V, Zn, Cu), The metal salt or its oxide Magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), An

activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, activated carbon (what was calcinated at the temperature of 120 degrees C or more among inert gas is desirable.) from -- 5% or less of the concentration which was supported to what consists of one or more matter chosen from the becoming group and which carries out matter support is still more desirable preferably [ 10 or less % of the weight ]. For example, a cobalt oxide (II) CoO crystal can be mentioned. This matter reacts by oxygen and the following reaction formulae with the crystalline compound which adsorbs oxygen.

$\text{CoO} + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{Co}_2\text{O}_3$  [0069] \*\* the hydrocarbon in which a carbon number has carbon which is the first class of 3-30, or the second class -- for example An alkyl cyclohexane, an alkane, an alkene, a cumene, etc. The impalpable powder of the metal of the fourth period of the periodic table, A thin film, its metal salt, its oxide, or the impalpable powder of the metal of the fourth period of the periodic table, A thin film, its metal salt, or its oxide Magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), The thing which one or more matter chosen from the group which consists of an activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, and activated carbon was made to support with 10 or less % of the weight of concentration, or matter into which activated carbon was infiltrated by 1 or less % of the weight of concentration [0070] \*\* It is the matter [0071] which made one or more matter chosen from the group which consists of magnesium oxide, a magnesium carbonate, ferrous oxide, titanium oxide, a bentonite, the acid clay, a montmorillonite, the diatom earth (clay mineral), an activated alumina, a silica alumina, a zeolite, a silica, a zirconia, and activated carbon support platinum, palladium, a rhodium, RUCHINIUMU, or silver with 5 or less (still more preferably 0.001 % of the weight or more less than per % of the weight) % of the weight of concentration preferably. The reason for the ability to use such matter suitably in this invention is explained below. \*\* a case -- the compound with large surface area -- oxygen and an organic substance molecule -- adsorbing -- capacity -- it is . \*\* a case -- the metal itself and oxygen -- oxidizing -- having -- things -- oxygen -- consuming . Moreover, a metal, a metal salt, and a metallic oxide have the capacity to adsorb oxygen. In the case of cobalt oxide (II), the reaction for which a crystal absorbs oxygen and turns into another crystal is used. \*\* a case -- an alkane and an alkene -- consume oxygen by the reaction as a metal shown a catalysis by existence and shown in the following formula by it. In the case of the metal supported by especially the inorganic substance, since these products also adsorb oxygen and do not take out oxygen out of a system, it excels.

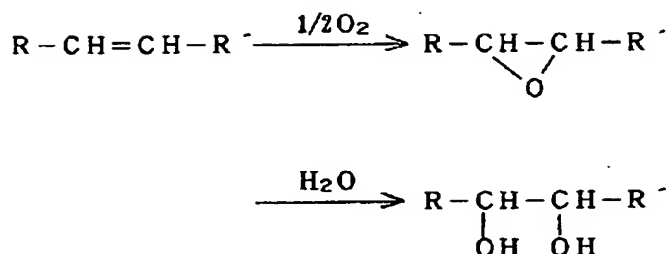
[0072]

[Formula 1]



[0073]

[Formula 2]



[0074] \*\* a case -- the same capacity as \*\* and \*\* -- it is . When especially activated carbon is used for support, it is effective from the size of the surface area. Moreover, the reaction of  $1/2\text{O}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}$  also occurs, and a carbon monoxide is adsorbed into activated carbon as it is.

[0075] 3. The protective layer used for the third invention invention of the third contains a dehydrating agent 31, as shown in drawing 3 . As a base material of a protective layer 3 used for the third invention, if it is a solid thing at a room temperature, there is especially no limit, for example, it can use an inorganic substance like metal membranes, such as polymers, such as polyolefine, a polyether, a polycarbonate, and a polyamide, the Du Pont make, the organic substance of the shape of amorphous [ like trade name:Teflon AF ], aluminum, and lead, or alpha-Si:alpha-SiC, alpha-C, and GeO. Especially Teflon AF is desirable especially. Moreover, as a method of producing a protective layer, although there is especially no limit, for example, it can mention the applying method, vacuum deposition, a spin coat method, sputtering, a CVD method, etc., since an organic luminescent material is weak with heat, a spin coat method is desirable [ a limit ]. As a dehydrating agent 31 made to contain in a protective layer, although the anhydrides (sulfuric anhydride magnesium, anhydrous sodium sulfate, etc.) of a salt, chloride oxide (a calcium chloride, lithium chloride, etc.) (calcium oxide etc.), silica gel, a zeolite, a molecular sieve, activated carbon, graphite, etc. can be used for example, alkali metal or especially alkaline earth metal (sodium, a potassium, calcium, magnesium, etc.) are desirable. The content of a dehydrating agent is 10 or less % of the weight among a protective layer. The dehydrating agent of the amount exceeding 10 % of the weight may destabilize a protective layer. In addition, a closure layer etc. may be further prepared in the outside of the protective layer 3 containing a dehydrating agent 31.

[0076] 4. The closure layer used for the fourth invention invention of the fourth consists of the light or the thermosetting resin layer 43 containing an inorganic composition 44, as shown in drawing 4 . Moreover, the laminating of other closure layers may be carried out on this closure layer 4 if needed. Moreover, a protective layer may be prepared in this closure layer 4 bottom. A metal particle, an inorganic oxide particle, etc. can be mentioned as an inorganic composition 44. Specifically, particles, such as an alumina, silica glass, colloidal silica, borosilicate glass, b eucryptite, barium glass, CHITSU-ized silicon, CHITSU-ized beryllium, and silicon carbide, can be mentioned. As for these inorganic compositions, it is desirable that it is 95 or less % of the weight of a 50-% of the weight or more presentation ratio to all closure layers, and it is still more desirable that it is 85 or less % of the weight of a 60-% of the weight or more presentation ratio. As for especially a limit, as a photo-setting resin, what there is not and consists of a polyfunctional monomer, a photopolymerization initiator (photosensitizer), a reduction agent, polymerization inhibitor, etc. at least as a presentation before hardening is desirable. As a wavelength region of light, although there is especially no limit, it is desirable preferably to contain the component which reacts in a light field (380-650nm). By controlling the closure layer 4 by the above-mentioned presentation. the uniform film can be formed, contraction and

the coefficient of thermal expansion at the time of hardening (polymerization) of a closure layer can be controlled, and degradation accompanying the stress given to a component can be controlled. As mentioned above, the laminating of other closure layers may be carried out on the closure layer 4 which consists of a photo-setting resin layer 43 containing such an inorganic composition 44. As other closure layers, an oxygen barrier layer, a hydrophobic layer, an oxygen adsorption layer, a moisture absorption layer, etc. can be mentioned, for example. Moreover, before hardening, since the above-mentioned light or thermosetting resin is a fluidity, it can change and harden the configuration of a back side according to the situation of installing an organic EL device. For this reason, also when carrying out the laminating of other above-mentioned closure layers, the film which has the ingredient which can be solidified by having a fluidity in early stages and performing suitable processing, and flexibility is desirable. As such a photo-setting resin or thermosetting resin, isobutylene-isoprene-rubber system resin, styrene-butadiene-rubber system resin, chloroprene system resin, acrylic resin, an epoxy resin, fluororesin, silicone system resin, etc. can be illustrated, for example. Furthermore, as for the above-mentioned ingredient, it is desirable that it is what is excellent in electric insulation and does not have generating of a by-product in the case of hardening, and epoxy system resin and its silicone system resin are desirable especially from this.

[0077] 5. The layered product used for the fifth invention invention of the fifth consists of what formed further at least the organic layer 22 whose oxygen transmission coefficients are  $1 \times 10^{-12}$  cc-cm/cm<sup>2</sup>, s, and (cmHg) the following, as shown in drawing 5. It is desirable to carry out the laminating of the further waterproof closure layer to this organic layer 22 top or the bottom. Moreover, a protective layer may be prepared in this organic layer 22 bottom. You may be the configuration shown in drawing 6 and drawing 7 other than the example shown in drawing 5. As a measuring method of an oxygen transmission coefficient, the approach indicated by volume [ of polymer chemistry / 16th ] No. 168 (1959), the approach indicated by J.Polym.Sci.part2A-2 vol.8 p.467 (1970) can be mentioned, for example. As a concrete ingredient, thin films, such as poly vinylidene chloride (trade name: saran), polyvinyl chloride, polyvinyl alcohol, a cellulose, cellophane, and acetic-acid fiber, can be mentioned. As the forming-membranes method, there is especially no limit and it can use vacuum deposition, a polymerization method, a spatter, the cast method, a spin coat method, etc. In addition, you may be the approach of carrying out thermocompression bonding of the film which consists of the above-mentioned ingredient as the other approaches. Furthermore, when using a wet method (for example, the cast method, a spin coat method), it is desirable to carry out the formation epigenesis film of the closure layer of waterproof chemical resistance beforehand. As mentioned above, although explained for every invention, invention from the first to the fifth may be combined suitably.

[0078]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely.

[Example 1]

Using the glass plate (white sheet glass by Hoya Corp.) of the size of 25x75x1.1mm of production of the structure of an organic EL device as a substrate, on this substrate, the ITO film was formed by the thickness of 100nm, and it considered as the transparent electrode (the substrate with which the ITO film was formed is hereafter called transparence support substrate). After pure water's washing for 5 minutes after cleaning this transparence support substrate ultrasonically for 30 minutes by isopropyl alcohol, and carrying out a rinse by isopropyl alcohol after that, it is desiccation N<sub>2</sub>. Gas was sprayed and it was made to drv. Finally

photochemical cleaner or cleaning equipment (SAMUKO international company make) washed for 10 minutes. The transparence support substrate after washing is fixed to the substrate electrode holder of a commercial vacuum evaporation system (Japanese vacuum-technology company make). On the resistance heating boat made from molybdenum, N, N'-diphenyl-N, N'-screw-(3-methylphenyl)-[1 and 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine It put in (it having been hereafter called TPD), and 200mg (henceforth Alq.) of tris (eight quinolinol) aluminum was put into the different resistance heating boat made from molybdenum, and the inside of vacuum Champa was decompressed up to  $1 \times 10^{-4}$  Pa. [ 200mg ]

[0079] Subsequently, heated said resistance heating boat into which TPD was put to 215–220 degrees C, TPD was made to deposit on the ITO film of a transparence support substrate in the evaporation rate of 0.1–0.3nm/second, and the hole injection layer of 60nm of thickness was formed. The substrate temperature at this time was a room temperature. Subsequently, heated the resistance heating boat made from molybdenum into which Alq. was put to 275 degrees C, fixing to a substrate electrode holder the transparence support substrate with which the hole injection layer was formed, Alq. was made to deposit on a hole injection layer in the evaporation rate of 0.1–0.2nm/second, and the luminous layer of 60nm of thickness was formed. The substrate temperature at this time was also a room temperature. Next, heat the resistance heating boat made from molybdenum into which (Magnesium Mg) 1g was put beforehand, and the resistance heating boat made from molybdenum into which (Silver Ag) 500mg was put beforehand, respectively, made Mg vapor-deposit with the evaporation rate of 1.6nm/second, coincidence was made to vapor-deposit Ag with the evaporation rate of 0.1nm/second, and the electrode (counterelectrode) of 160nm of thickness which consists of a mixed metal of Mg and Ag was prepared on the luminous layer. The organic EL device was obtained by having prepared the ITO film (electrode), the hole injection layer, the luminous layer, and the counterelectrode on the glass substrate. In addition, in this structure, the laminating structure is formed with the ITO film prepared on the glass substrate, the hole injection layer, the luminous layer, and the correspondence electrode. Here, lead wire was taken out from the Mg:Ag side which is not on ITO and ITO by In sticking by pressure. In this condition, once again, it returned to the vacuum tub and decompressed up to  $1 \times 10^{-4}$  Pa.

[0080] Oxygen was introduced in formation vacuum Champa of a protective layer, and the pressure in vacuum Champa was set to  $8 \times 10^{-3}$  Pa. Subsequently, heated the resistance heating boat made from molybdenum containing Mg (thing at the time of counterelectrode production) at 485 degrees C, while making Mg vapor-deposit with the evaporation rate of 0.5nm/second, it was made to react with the oxygen in vacuum Champa, and the MgO film (protective layer) of 0.3 micrometers (300nm) of thickness was prepared in the outside surface of the laminating structure.

[0081] It decompressed up to  $1 \times 10^{-4}$  Pa again after that [ of an oxygen adsorption layer and an oxygen barrier layer / formation ], and Mg was vapor-deposited as a 0.5-micrometer oxygen adsorption layer with the evaporation rate of 1nm/second. 0.5-micrometer laminating membrane formation of the above MgO was again carried out as an oxygen barrier layer by the same approach after that. The component was made to emit light behind a laminating to the above and a closure layer.

----- electrical potential difference (V) Current density (mA/cm<sup>2</sup>)  
 Brightness (cd/m<sup>2</sup>) Luminous efficiency (lm/w) ----- 6 10.3 290  
 Only five pieces were found but the number of the points emitting [ -less ] light was [ in / in  
 1 47----- in addition a luminescence side (0.3cm<sup>2</sup>) / the 10 times

as many expansion image as this ] luminescence with quite good homogeneity. From the result of the example 1 of a comparison mentioned later, the laminating of a protective layer and a closure layer showed that the luminescence engine performance and luminescence homogeneity were not spoiled.

[0082] On MgO (oxygen barrier layer) of the [example 2] example 1, the laminating of Mg and the MgO was further carried out by the same thickness by the same approach as second repetition unit. The component engine performance after closure termination was almost the same as that of an example 1 as follows.

----- electrical potential difference (V) Current density  
(mA/cm<sup>2</sup>) Brightness (cd/m<sup>2</sup>) Luminous efficiency (lm/w) The number of the points emitting  
[ \*-less ] light ----- 6 10.0 270 1.45 Seven piece

-----\* It is observation [0083] with a 10 times as many expansion image as this like an example 1 below. 100-micrometer laminating of the Fe impalpable powder distribution film to Pori Karr Bode resin (Pc) was carried out in the following procedures instead of Mg of the oxygen uptake layer of the [example 3] example 1. The mean particle diameter of Fe is 5 micrometers, distributed concentration is Pc:Fe=50:30 % of the weight conditions, and it is CH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>. Membranes were formed by the dip painting cloth method from the solution. Next, as an oxygen barrier layer, among the vacuum of 1x10 to 2 Pa, high density polyethylene (Idemitsu petrochemical company make, trade name:440M) was taught to the alumina crucible, and carried out 10-micrometer laminating with the vacuum deposition method (crucible temperature: 370 degrees C). The component engine performance after closure termination was as follows, and was the same as that of examples 1 and 2.

----- electrical potential difference (V) Current density  
(mA/cm<sup>2</sup>) Brightness (cd/m<sup>2</sup>) Luminous efficiency (lm/w) The number of the points emitting  
[-less ] light ----- 6 10.5 287 1.43 Eight piece

----- [0084] The organic EL device was produced like the example 1 except having not prepared the [example 1 of comparison] protective layer, and a closure layer (an oxygen uptake layer and oxygen barrier layer). The component engine performance was as follows.

----- electrical potential difference (V) Current density  
(mA/cm<sup>2</sup>) Brightness (cd/m<sup>2</sup>) Luminous efficiency (lm/w) The number of the points emitting  
[-less ] light ----- 6 10.6 304 1.50 Three piece

----- [0085] The component was produced like the example 1 except having carried out the laminating only of the [example 2 of comparison] protective layer. The luminescence engine performance was the same as that of the example 1 of a comparison almost.

----- electrical potential difference (V) Current density  
(mA/cm<sup>2</sup>) Brightness (cd/m<sup>2</sup>) Luminous efficiency (lm/w) The number of the points emitting  
[-less ] light ----- 6 10.5 300 1.50 Four piece

----- [0086] A homogeneous change of a luminescence side was observed by constant current continuation drive at the room temperature (23 degrees C) after check component production termination of dark spot depressor effect, and among atmospheric air. The number of the points emitting [ 1000 hours after / component production /-less ] light was as follows. Measurement was performed with the expansion visual field of being 10 times many as this, like the example and the example of a comparison. In addition, the figure in a parenthesis shows the number which increased from the early value.

----- example 1 Example 2 Example 3 Example 1 of a  
 comparison example of comparison 2 ----- 10 (5) 11 (4) 9  
 (1) 105 (92) 70 (66)

It turned out that generating of the point emitting [less] light is effectively controlled by  
 -----, consequently the closure layer which is alike and  
 consists of an oxygen uptake layer and an oxygen barrier layer more.

[0087] It is initial 100 cd/m<sup>3</sup> at the inside of the check atmospheric air of brightness fall  
 depressor effect, and a room temperature (23 degrees C). From brightness, change of  
 brightness was measured by constant current continuation drive.

----- half line (time amount) of brightness \*\*\*\* time amount  
 (time amount) of a component ----- The example 1 4,600 15,000  
 An example 2 9,300 20,000 An example 3 7,500 17,000 The example 1 of a comparison 212 953  
 Example 2 of a comparison 508 The closure layer which consists of a 12,000 -----  
 ----- oxygen uptake layer and an oxygen barrier layer showed that the fall of  
 brightness was suppressed effectively.

[0088] [Example 4]

What formed the ITO electrode by the thickness of 100nm in the shape of [ of the production  
 25mmx75mmx1.1mm size of the structure of an organic EL device ] a glass substrate was used  
 as the transparence support substrate. After cleaning this ultrasonically for 30 minutes by  
 isopropyl alcohol, pure water washed for 30 minutes and prolonged sound wave washing was  
 again carried out for 30 minutes by isopropyl alcohol at the last. And this transparence support  
 substrate is fixed to the substrate electrode holder of a commercial vacuum evaporation  
 system (Japanese vacuum-technology company make). N, N'-diphenyl-N,  
 N'-screw-(3-methylphenyl)-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 200mg (TPD) of 4'-diamines are put into  
 the resistance heating boat made from molybdenum. Moreover, 200mg (Alq.) of tris (eight  
 quinolinol) aluminum was put into the different resistance heating boat made from molybdenum,  
 and the inside of a vacuum chamber was decompressed up to 1x10 to 4 Pa. Heated even  
 215-220 degrees C even of said boats containing TPD after that, TPD was made to deposit on  
 a substrate in the evaporation rate of 0.1-0.3nm/second, and the hole injection layer of 60nm of  
 thickness was formed. The substrate temperature at this time was a room temperature. On the  
 hole injection layer, 60nm laminating vacuum evaporationo was carried out from another boat,  
 having used Alq. as the luminous layer, without taking this out from a vacuum layer. As for  
 vacuum evaporationo conditions, boat temperature was [ the evaporation rate of 0.1-0.2nm and  
 substrate temperature ] a room temperature at 275 degrees C. Next, magnesium 1g was put  
 into the resistance heating boat made from molybdenum, and indium 500mg was put into  
 another resistance heating boat made from molybdenum. The vacuum layer was decompressed  
 up to 2x10 to 4 Pa after that, the indium was evaporated in the evaporation rate of  
 0.03-0.08nm/second, and magnesium was vapor-deposited from another boat made from  
 molybdenum with the evaporation rate of 1.7-2.8nm/second with the resistance heating method  
 to coincidence. The boat temperature of magnesium and an indium was 500 degrees C and  
 about 800 degrees C, respectively. The above condition, 150nm laminating vacuum evaporationo  
 was carried out, and the mixed metal electrode of magnesium and an indium was used as the  
 counterelectrode on the luminous layer. The structure of the organic EL device of the  
 component configuration of ITO/TPD/Alq/Mg:In was made. The initial engine performance of  
 this organic EL device is electrical-potential-difference 7V, current density 3.6 mA/cm<sup>2</sup>, and  
 brightness 105 cd/m<sup>3</sup>. Power conversion effectiveness 1.3 It was 1m/W.



[0089] To the formation Sumitomo 3M make of a protection closure layer, and trade name: FURORINATO FC-48, 100ml the amorphism copolymer powder (the Du Pont make --) of tetrafluoroethylene, and perfluoro -2, the 2-dimethyl -1 and 3-JIOKI SOL Trade name: The solution in which Teflon AFNo.1600 50g was dissolved was put into the glow box which circulated nitrogen gas, and after making into fine particles with a mortar 1g (Wako Pure Chem make) of activated carbon which supported 5 % of the weight of platinum, in addition, stirring distribution was carried out. Next, this solution was applied to the above-mentioned structure, the cast film was produced, and it considered as the protection closure layer (10 microns of thickness).

[0090] After adding 1g of 0.1 % of the weight support activated carbon of palladium and infiltrating it into the solution which melted [example 5] isooctane 0.01g to ether 5ml, After drying 100 degrees C for 30 minutes with the firing furnace which circulated nitrogen gas and making it fine particles with a mortar, the inside of the glow box which circulated nitrogen gas -- the Du Pont make -- Teflon AFNo.1600 and the Sumitomo 3M make in which 50g was dissolved -- in addition to FURORINATO FC-43 and 140ml of solutions, stirring distribution was carried out. Next, it applied to the structure which used this solution in the example 4, the cast film was produced, and it considered as the protection closure layer (0.2mm of thickness).

[0091] [example 6] Sumitomo 3M make and trade name: FURORINATO FC-43, 100ml -- the Du Pont make -- Teflon AFNo.1600 and the solution in which 50g was dissolved were made to distribute 0.5g of powder of 1 cobalt oxide (II) by the same approach as an example 4, it applied to the structure which used this solution in the example 4, the cast film was produced, and it considered as the protection closure layer (0.5mm of thickness).

[0092] After having dissolved [example 7] oxalic acid vanadium 0.1g in 10ml of distilled water, adding and stirring 10g (the Wako Pure Chem make, a trade name: WAKOGERU Q-50) of activated aluminas and making it harden by drying with an evaporating dish, it put into the electric furnace and heated at 600 degrees C in 2 hours. In addition to the paraffin (m. p.=42-44 degree C) heated at 50 degrees C, the obtained yellow powder was kneaded all over the glow box which circulated nitrogen gas. This solution was applied to the structure used in the example 4, was cooled radiationally, the thick film was produced, and it considered as the protection closure layer (about 1mm of thickness).

[0093] the [example 3 of comparison] Sumitomo 3M make -- the solution made to dissolve 50g (the Du Pont make, trade name: Teflon AFNo.1600) of amorphism copolymer powder of tetra-fluoro ethylene, and perfluoro -2, the 2-dimethyl -1 and 3-JIOKI SOL in FURORINATO FC-43, 100ml was put into the glow box which circulated nitrogen gas, it applied to the structure which used this solution in the example 4, the cast film was produced, and it considered as the protection closure layer (10 microns of thickness).

[0094] All over the glow box which circulated the [example 4 of comparison] nitrogen gas, the paraffin (m. p.=42-44 degree C) heated at 50 degrees C was applied to the structure used in the example 4, was cooled radiationally, the thick film was produced, and it considered as the protection closure layer (about 1mm of thickness). All over the glow box in which the organic EL device of examples 4-7 and the examples 3-4 of a comparison circulated nitrogen gas, it is initial brightness 100 cd/m<sup>2</sup>. The constant current continuation drive and the unsteady drive in every month were performed.

----- Ream \*\* \*\* \*\* The unsteady drive in every month  
 ----- (Shelf life) A reduction-by-half life A destructive life  
 ----- Examnle 4 4.500 hours 20.000 hours or more



Change[ 12 months after ]-less example 5 5,000 hours 20,000 hours or more Change[ 12 months after ]-less example 6 4,000 hours 20,000 hours or more Change[ 12 months after ]-less example 7 8,000 hours 10,000 hours or more Example 3 of a change[ 12 months after ]-less comparison 150 hours 2,000 hours or more One month after The example 4 of a dark spot generating comparison 150 hours 1,000 hours or more One month after Dark spot generating Effectiveness was seen by extension of a reduction-by-half life, a destructive life, and a shelf life -----, thus by making a deoxidant etc. contain in it rather than it only attached a protection closure layer.

[0095] [Example 8]

The glass substrate with a transparent electrode (the Matsuzaki vacuum company make) which formed the 1000Å ITO (indium oxide-tin oxide) film in the production substrate glass of the structure of an organic EL device was cleaned ultrasonically in the acetone, and, subsequently boiling processing was carried out in ethanol. Furthermore, plasma treatment of an air presentation was carried out. This glass substrate with a transparent electrode that carried out surface treatment is set in vacuum devices, and they are N, N'-diphenyl-N, and N' at the degree of vacuum of  $5 \times 10^{-6}$  torr. - (3-methylphenyl) -1, the 1'-biphenyl -4, and 200Å (it is called Following TPD) of 4'-diamines are vapor-deposited. 100Å (inclination structured division) of parts in which the component of TPD and the aluminum complex (it is called the following Alq3) of 8-oxyquinoline has succeedingly the concentration gradient which changes continuously is formed, and it is Alq3 succeedingly. 200Å was vapor-deposited. Furthermore, 200nm vapor codeposition of magnesium (Mg) and the silver (Ag) was carried out by the atomic ratio of 10:1, and the structure of an organic EL device was produced.

[0096] the inside of formation of a protective layer, next Sumitomo 3M FURORINATO FC-72 -- the Du Pont make -- Teflon AFNo.1600 and magnesium dust were distributed by ratio which is set to 100:1 by the weight ratio, and this was calmly applied on the structure obtained using the syringe, it waited to get dry, the actuation same several times was repeated, and the protective layer was formed. All the above actuation was performed in nitrogen-gas-atmosphere mind. Thus, since the created organic EL device is a perfect solid-state component, it is easy to deal with it, and it does not have worries about a liquid spill. Moreover, it learned having left this component in a room temperature and air by experience, and after half a year, when direct current voltage was applied, light was emitted to homogeneity and a defect was not produced for a component.

[0097] Except not adding magnesium dust to the protective layer of the component of the [example 5 of comparison] example 8, the component was produced by the completely same actuation, and when the component left in air was made to emit light, many defects in which the magnitude which is visible on the surface of a component in one month also with the naked eye was black arose.

[0098] The component was similarly produced except having replaced with molecular-sieve 4A (made in Kazumitsu Hiroshima) the magnesium as a dehydrating agent used in the [example 9] example 8. Consequently, a defect did not arise for a component for four months.

[0099] The component was similarly produced except having replaced with sulfuric anhydride magnesium (made in Kazumitsu Hiroshima) the magnesium as a dehydrating agent used in the [example 10] example 8. Consequently, a defect did not arise for a component for three months.

----- A dehydrating agent Engine-performance \*

----- Mg With no defect for six months Example 8

Molecular-sieve 4A With no defect for four months Example 9 Anhydrous [ MgSO / 4 ] With no

defect for three months Example 10 Nothing It is defective generation in one month. The condition of the luminescence side which is example of comparison

5----- when the engine performance impresses  
direct-current-voltage 10V was observed.

[0100] [Example 11]

What produced ITO by the thickness of 10nm with vacuum deposition on the production 25mmx75mmx1.1mm [ of the structure of an organic EL device ] glass substrate was used as the transparence support substrate. This transparence support substrate was performed in isopropyl alcohol, ultrasonic cleaning was performed for 5 minutes in pure water after washing for 5 minutes, and UV ozone washing was further performed for 5 minutes. SAMUKO, Inc. international lab equipment was used for this UV ozone washing. This transparence support substrate is fixed to the substrate holder of commercial vacuum evaporatio equipment (Japanese vacuum-technology company make). N, N'-bis(3-methylphenyl)-N, N'-diphenyl [1 and 1'-biphenyl]-4, and 200mg (TPD) of 4'-diamines are put into the resistance heating boat made from molybdenum. Moreover, 200mg (DPVBi) of 4 and 4'-bis(2 and 2'-diphenyl vinyl) biphenyls was put into the different boat made from molybdenum, and the vacuum tub was decompressed up to  $1 \times 10^{-4}$  Pa. Then, the above-mentioned boat containing TPD was heated to 215-220 degrees C, TPD was vapor-deposited on the transparence support substrate with the evaporation rate of 0.1-0.3nm/second, and the hole injection layer of 60nm of thickness was formed. The substrate temperature at this time was a room temperature. 40nm laminating vacuum evaporatio was carried out from another boat on the hole injection layer, having used DPVBi as the luminous layer, without taking this out from a vacuum tub. The boat temperature of vacuum evaporatio conditions was 240 degrees C, the evaporation rate was 0.1-0.3nm/second, and substrate temperature was a room temperature. This was taken out from the vacuum tub, the mask made from stainless steel was installed on the above-mentioned luminous layer, and it fixed to the substrate holder again. Next, 200mg (Alq3) of tris (eight quinolinol) aluminum was put into the boat made from molybdenum, and the vacuum tub was equipped. Furthermore, 1g of magnesium ribbons was put into the resistance heating boat made from molybdenum, and into the different basket made from a tungsten, 500mg of silver wires was put in and they were vapor-deposited. Then, it is Alq3 after decompressing a vacuum tub up to  $1 \times 10^{-4}$  Pa. The boat into which it went is heated to 230 degrees C, and it is Alq3. 20nm was vapor-deposited with the evaporation rate of 0.01-0.03nm/second. Furthermore, silver was vapor-deposited with the evaporation rate of 0.01nm/second, and it was begun to vapor-deposit magnesium from another molybdenum boat with the evaporation rate of 1.4nm/second with a resistance heating method to coincidence. The laminating vacuum evaporatio of the mixed metal electrode of magnesium and silver was carried out by the thickness of 150nm on the luminous layer by the above-mentioned conditions, and it considered as the counterelectrode. It aged by impressing the structure of this component by a unit of in 5 seconds at 0.5V spacing in desiccation nitrogen from 0V to 10V and 0V to -10V.

[00101] Silica glass (catalyst formation shrine make) with a mean particle diameter of 1 micrometer was mixed by 70% of the weight of the ratio as formation of a closure layer, next a closure layer to light hardening mold adhesives (trade name ARON [ by the Toagosei chemical-industry company ] tight VL). Were dropped so that the organic multilayer section and the electrode of the structure of the above-mentioned production of this closure layer might be covered, and it was made to harden by sunlight, and the closure layer with a thickness of 1mm was formed [ of a component ]

[0102] The structure of a component was produced at the same configuration as the [example 6 of comparison] example 11, and the process. The closure layer was formed on the same conditions as an example 11 on the structure, using the Toagosei chemical-industry company make and trade name ARON tight VL as a closure layer. When it produced at a time 50 components which the example 11 and the example 6 of a comparison closed, respectively, in the example 11, the number of the components which do not have short one by the closure and stopped having the luminescence engine performance at all by mechanical destruction was 40 in five pieces and the example 6 of a comparison. Moreover, it installed at a time ten components which the example 11 and the example 6 of a comparison closed in durability test equipment (SH[ by the TABAE S peck company ]- 220), respectively, and the heat cycle durability test which repeats the heat cycle to which 25 degrees C → 60 degrees C change [ temperature ] 60 degrees C → 25 degrees C for 30 minutes for 30 minutes 10 times was performed.

Consequently, there was a component which stopped having the luminescence engine performance at all in two pieces and seven examples 6 of a comparison by the example 11. The improvement of endurance in as opposed to [ compared with the example 6 of a comparison ] improvement in the yield at the time of production and a heat cycle in an example 11 was clearly found from the two above-mentioned test results.

[0103] [Example 12]

The glass substrate with a transparent electrode (JIOMA tick company make) which formed the 1000A ITO (indium oxide-tin oxide) film in the production substrate glass of the structure of an organic EL device was cleaned ultrasonically in the acetone, and, subsequently UV washing station (UV[ by the SAMUKO, Inc. international lab company ]- 300) washed. This glass substrate with a transparent electrode that carried out surface treatment is set in vacuum devices, N, N'-(3-methylphenyl)-1, the 1'-biphenyl -4, and 600A (TPD) of 4'-diamines are vapor-deposited with the degree of vacuum of  $5 \times 10^{-5}$  torr, and it is the 8-hydroxy quinolinol aluminum complex Alq3 succeeding. 500A was vapor-deposited. Furthermore, 2000A vapor codeposition of magnesium (Mg) and the silver (Ag) was carried out by the atomic ratio of 10:1, and the structure of an organic EL device was produced.

[0104] \*\*\*\* of a layered product -- the Asahi Chemical Co., Ltd. make and trade name: Saran Wrap (the oxygen transmission coefficient of Saran Wrap is  $5.3 \times 10^{-13}$  cc-cm/cm<sup>2</sup> and s-(cmHg)) were put for the structure of this component on the structure of this component in the vacuum (10 to 4 or less torrs), and the heat press (180 degrees C, 10 seconds) of the part of the edge of the structure of a component was carried out. It is the component produced as mentioned above under the following evaluation conditions Initial brightness 100 cd/m<sup>2</sup> The constant current drive was carried out.

[0105] It is initial brightness 100 cd/m<sup>2</sup>, without forming a layered product for the structure used in the [example 7 of comparison] example 12 on it. The continuation drive was carried out under the evaluation conditions following by constant current drive. the luminescence area after a both 500-hour continuation drive and in a component -- the case of an example 12 -- 3.95cm<sup>2</sup> receiving -- the case of the example 7 of a comparison -- 2cm<sup>2</sup> it was . Evaluation conditions were driven in 25-degree-C dry air (1:4 mixture of gas of oxygen of 99.99% or more of purity, and nitrogen) (inside of a glasscase). Consequently, as shown in an example 12, the effectiveness which controls generating of the field non-emitted light by closing was seen.

[0106]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the first of this invention - the third and fifth invention. degradation of the luminescence property by oxygen or moisture is

prevented, it can continue at a long period of time, a stable luminescence property can be maintained, and a long lasting organic EL device can be offered. Moreover, according to invention of the fourth of this invention, mechanical degradation of the component by the temperature cycle can be prevented, it can continue at a long period of time, a stable luminescence property can be maintained, and a long lasting organic EL device can be offered. Furthermore, by combining the first – the fifth invention suitably, degradation of the component by oxygen, moisture, a temperature cycle, etc. can be prevented, and the long lasting organic EL device which was further excellent in quality can be offered.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DESCRIPTION OF DRAWINGS****[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** It is the sectional view showing the example of invention of the first of this invention typically.

**[Drawing 2]** It is the sectional view showing the example of invention of the second of this invention typically.

**[Drawing 3]** It is the sectional view showing the example of invention of the third of this invention typically.

**[Drawing 4]** It is the sectional view showing the example of invention of the fourth of this invention typically.

**[Drawing 5]** It is the sectional view showing the example of invention of the fifth of this invention typically.

**[Drawing 6]** It is the sectional view showing typically other examples of invention of the fifth of this invention.

**[Drawing 7]** It is the sectional view showing typically other examples of invention of the fifth of this invention.

**[Description of Notations]**

1 -- Structure

10 -- Organic EL device

11 -- Substrate

12 -- Anode plate

13 -- Cathode

14 -- Organic luminescent material

2 -- Layered product

2' -- Protection closure layer

21 -- An oxidation transmission coefficient is the organic layer of  $1 \times 10^{-12}$  cc-cm/cm<sup>2</sup> and s-(cmHg).

3 -- Protective layer

31 -- Dehydrating agent

4 -- Encapsulant

41 -- Oxygen uptake layer

42 -- Oxygen barrier layer

43 -- Light or thermosetting resin layer

44 -- Inorganic composition

5 -- Frame (glass or product made of resin)

6 -- Glue line

7 -- Closure substrate

8 -- Solid-state case

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

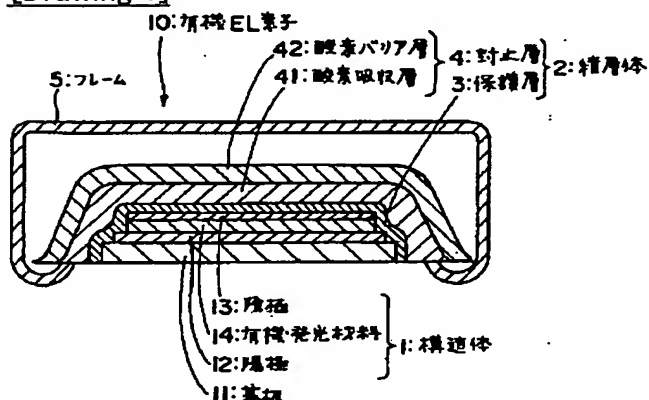
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

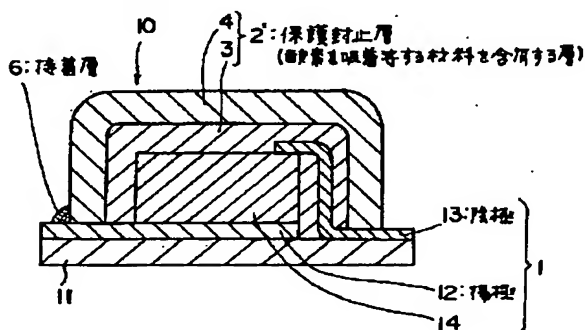
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

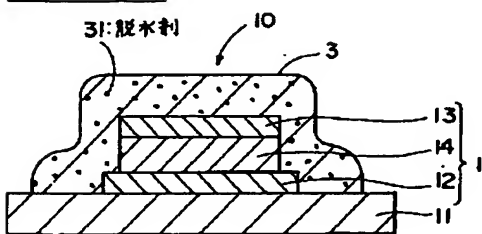
[Drawing 1]



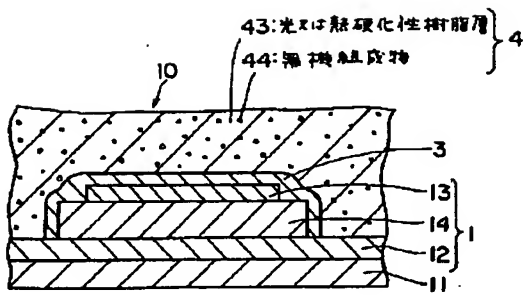
[Drawing 2]



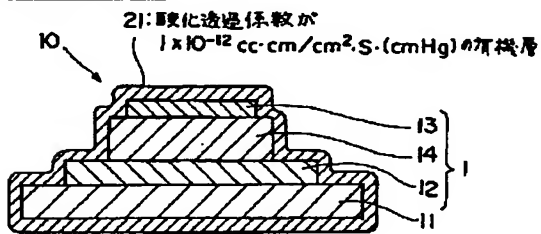
[Drawing 3]



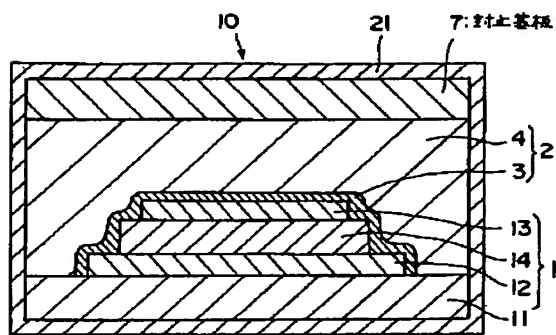
[Drawing 4]



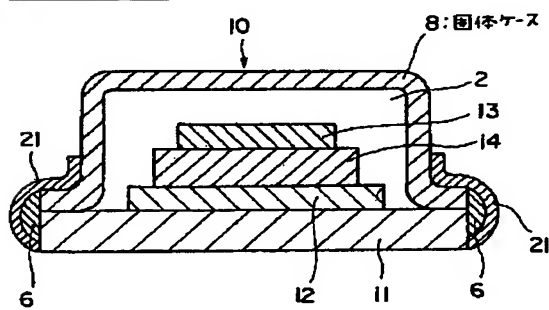
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-169567

(43) 公開日 平成7年(1995)7月4日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/04

審査請求 未請求 請求項の数22 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願平5-343635

(22) 出願日

平成5年(1993)12月16日

(71) 出願人

000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者

東海林 弘

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者

弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者

松浦 正英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人

弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

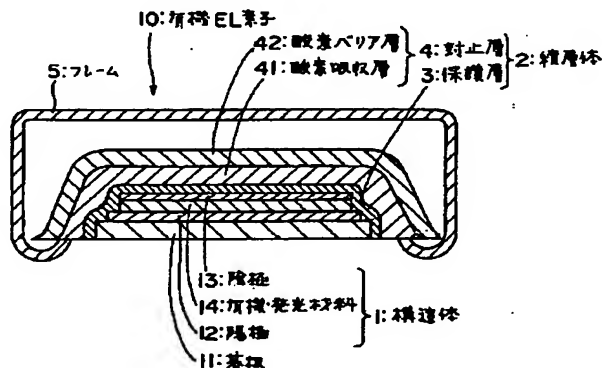
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【目的】 酸素や水分による発光特性の劣化を防止して、長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機EL素子を提供する。

【構成】 陽極12、有機発光材料14および陰極13からなる構造体1の外側に積層体2として、保護層3並びにその外側に酸素吸収層41および酸素バリア層42からなる封止層4を積層する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に、有機発光材料を挟持してなる構造体、並びに、その構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の封止層が、酸素バリアー層および酸素吸収層からなる二重層の組を、一組以上有するものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記酸素バリアー層および酸素吸収層からなる二重層の組が前記互いに対向する一対の電極のうち陰極側の電極側に、酸素吸収層および酸素バリアー層をこの順に積層したものであることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。

【請求項3】 前記構造体が、基板、陽極、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層、陰極、保護層および封止層をこの順に有するものであり、かつ、その封止層が、酸素吸収層及び酸素バリアー層をこの順に有する二重層の一組を、一組以上有するものであることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。

【請求項4】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の保護層および封止層の少なくとも一方が、酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料を含有するものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項5】 前記積層体の保護層が、酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料を含有するものである請求項1～3のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項6】 前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質からなるものであることを特徴とする請求項4または5記載の有機EL素子。

【請求項7】 前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物、または周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物を酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に10重量%以下の濃度で担持させたものであることを特徴とする請求項4または5記載の有機EL素子。

【請求項8】 前記周期律表第四周期の金属がFe、Co、Ni、Mn、Cr、V、ZnもしくはCuの単体又はそれらの一種以上の合金であることを特徴とする請求項7記載の有機EL素子。

【請求項9】 前記周期律表第四周期の金属の合金が酸化コバルト（II）であることを特徴とする請求項8記載の有機EL素子。

【請求項10】 前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、炭素数が3～30の、一般または二級の炭素を持つ炭化水素を、周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物、または周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物を酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に10重量%以下の濃度で担持させたもの、または活性炭に1重量%以下の濃度で含浸させたものであることを特徴とする請求項4または5記載の有機EL素子。

【請求項11】 前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム又は銀を、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に5重量%以下の濃度で担持させたものであることを特徴とする請求項4または5記載の有機EL素子。

【請求項12】 その少なくとも一方が、透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の保護層が脱水剤を含有するものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項13】 前記積層体の保護層が脱水剤を含有するものであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項14】 前記積層体の保護層が固体の有機物であることを特徴とする請求項12または13記載の有機EL素子。

【請求項15】 前記脱水剤が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属からなるものであることを特徴とする請求項12～14のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項16】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極の間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の封止層が、無機組成

物を含有する光または熱硬化性樹脂からなるものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項17】 前記積層体の封止層が、無機組成物を含有する光または熱硬化性樹脂からなるものであることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項18】 前記無機組成物がシリカガラスであることを特徴とする請求項16または17記載の有機EL素子。

【請求項19】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極の間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において前記積層体の保護層および封止層の少なくとも一方が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項20】 前記積層体の保護層が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項21】 前記積層体の封止層が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする請求項4～15記載の有機EL素子。

【請求項22】 前記積層体の封止層の外側に、さらに酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有することを特徴とする請求項1～18のいずれか1項記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機EL（電界発光）素子に関する。さらに詳しくは、主に、情報産業機器用の各種ディスプレイや発光素子に好適に用いられる、長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、有機発光材料を一対の対向電極で挟んだ構造体で構成されており、一方の電極からは電子が注入され、他方の電極からは正孔が注入される。この注入された電子と正孔とが、発光層内で再結合するときに発光が生ずる。この有機EL素子は、その耐衝撃性や視認性の高さと、有機物の持つ発光色の多様性からフルカラーのフラットパネルディスプレイとして、またはLEDに代わるものとして期待され開発が進められている。

【0003】このような有機EL素子は、連続または不

連続に一定期間駆動した場合、発光輝度、発光効率および発光の均一性等の発光特性が初期の場合に比べ著しく低下することが知られている。このような発光特性の劣化の原因としては、有機EL素子内に侵入した酸素による電極の酸化、駆動時の発熱による有機材料の酸化分解、また、有機EL素子内に侵入した空气中に水分による電極の酸化、有機物の変性等を挙げることができる。さらに酸素や水分の影響で構造体の界面が剥離したり、駆動時の発熱や駆動時の環境が高温であったこと等が引き金となって、各構成要素の熱膨張率の違いにより構造体の界面で応力が発生し、界面が剥離する等の構造体の機械的劣化をその原因として挙げることができる。

【0004】このような発光特性の劣化を防止する発明として、①有機EL素子の積層構造体の外表面に電気絶縁性無機化合物からなる保護膜を設け、この保護層の外側に、電気絶縁性ガラス、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の電気絶縁性高分子化合物および電気絶縁性気密流体からなる群から選択される物質からなるシールド層を設けた封止方法（特開平5-89959号公報）、②背面基板および水分吸収体を有する固体状またはゲル状の絶縁性材料により薄膜EL素子が封止されてなる薄膜ELパネル（特開平2-12792号公報）、③EL素子を箱詰めにして、その中に五酸化二リンをEL素子に触れないように共有させる方法（特開平3-261091号公報）、および④EL素子をフルオロカーボン油に沈め、そのフルオロカーボン油中に脱水剤を混ぜ、水分を除く方法（特開平5-41281号、及び114486号公報）、および⑤光硬化性樹脂を用いた、気密性が高く耐湿性のある封止技術（特開平5-182759号公報）等が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記①の封止方法では、酸素についての封止の効果が必ずしも十分に満足できるものではなく、②の薄膜ELパネルでは、やはり酸素についての封止の効果が不十分であり、③の方法では、EL素子を箱詰めにし、その中に五酸化二リンの入った別の容器を作らなければならないので素子の作製が煩雑であり、また五酸化二リンはEL素子の電極や有機物と激しく反応するため、耐衝撃性を考慮しなければならないので、実用的ではなく、④の方法では、フルオロカーボン油は液体であるため、封止の際取扱いが困難であり、また、破壊の際に液漏れの危険があるため実用的ではなく、また、⑤の方法では、このような樹脂の硬化時の収縮や、EL素子と封止層との膨張率の違い

（温度サイクル）により、素子が機械的に劣化、延いては破壊するという問題があった。本発明は上述の問題に鑑みなされたもので、酸素や水分による発光特性の劣化を防止して、長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とする。また、温度サイクルによる素子の機械的劣化を防止して、

長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機EL素子を提供することを他の目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に、有機発光材料を挟持してなる構造体、並びに、その構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の封止層が、酸素バリア層および酸素吸収層からなる二重層の組を、一組以上有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0007】また、前記酸素バリア層および酸素吸収層からなる二重層の組が前記互いに対向する一対の電極のうち陰極側の電極側に、酸素吸収層および酸素バリア層をこの順に積層したものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0008】また、前記構造体が、基板、陽極、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層、陰極、保護層および封止層をこの順に有するものであり、かつ、その封止層が、酸素吸収層及び酸素バリア層をこの順に有する二重層の一組を、一組以上有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0009】また、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の保護層および封止層の少なくとも一方が、酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料を含有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0010】また、前記積層体の保護層が、酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料を含有するものである有機EL素子が提供される。

【0011】また、前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質からなるものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0012】また、前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物、または周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物を酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に10重量%以下の濃度

で担持させたものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0013】また、前記周期律表第四周期の金属がFe、Co、Ni、Mn、Cr、V、ZnもしくはCuの単体又はそれらの一種以上の合金であることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0014】また、前記周期律表第四周期の金属の合金が酸化コバルト（II）であることを特徴とする有機EL素子が提供される。

10 【0015】また、前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、炭素数が3～30の、一般または二級の炭素を持つ炭化水素を、周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物、または周期律表第四周期の金属の微粉末、薄膜、その金属塩もしくはその酸化物を酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に10重量%以下の濃度で担持させたもの、または活性炭に1重量%以下の濃度で含浸させたものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

20 【0016】また、前記酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料が、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム又は銀を、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア及び活性炭からなる群から選ばれる一以上の物質に5重量%以下の濃度で担持させたものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

30 【0017】また、その少なくとも一方が、透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において、前記積層体の保護層が脱水剤を含有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

40 【0018】また、前記積層体の保護層が脱水剤を含有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0019】また、前記積層体の保護層が固体の有機物であることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0020】また、前記脱水剤が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属からなるものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

50 【0021】また、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極の間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する

有機EL素子において、前記積層体の封止層が、無機組成物を含有する光または熱硬化性樹脂からなるものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0022】また、前記積層体の封止層が、無機組成物を含有する光または熱硬化性樹脂からなるものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0023】また、前記無機組成物がシリカガラスであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0024】また、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極の間に有機発光材料を挟持してなる構造体、並びにその構造体の外側に配設した保護層および／または封止層からなる積層体を有する有機EL素子において前記積層体の保護層および封止層の少なくとも一方が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0025】また、前記積層体の保護層が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0026】また、前記積層体の封止層が、酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有するものであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0027】さらに、前記積層体の封止層の外側に、さらに酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{S} (\text{cmHg})$ 以下である有機層を少なくとも一層有することを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0028】以下、本発明に用いられる有機EL素子の構成を説明する。まず、本発明に用いられる有機EL素子の構造体について説明する。その構成は、特に限定されるものではなく任意の構成を採ることができる。たとえば、陽極／発光層／陰極、陽極／正孔注入層／発光層／陰極、陽極／発光層／電子注入層／陰極、又は陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極を挙げることができる。また各層が複数の層の積層体でもよいし、複数の材料の混合層でもよい。これらの有機物各層はたとえば特願平5-028659号に提案された有機物を入れたボート、フィラメント等により抵抗加熱方式にて加熱して蒸発させ、かつ、その蒸発させた有機物を一方の電極上に堆積させて有機物層を形成する方法を用いて形成することができる。各層の厚さは特に限定されるものではない。陰陽の電極を除いた各層の厚さは通常5nm～5μmである。また材料は通常有機EL素子に使われるものなら特に限定されない。以下、具体的に、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極からなる有機EL素子の構造体について説明する。

【0029】①基板

本発明に用いられる有機EL素子の構造体は、基板上に

て形成することが好ましい。本発明に用いられる基板は、透明性を有するものが好ましく、具体的にはガラス、透明プラスチック、石英などを挙げることができる。

【0030】②電極

本発明に用いられる電極は、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極（陽極及び陰極）からなる、透明または半透明とするのは透明性を得るためである。

②-1 陽極

本発明に用いられる陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものを好適に用いることができる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの誘電性を有した透明材料または半透明材料を挙げることができる。この陽極は、これらの極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作成することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下とすることが好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ぶことができる。

【0031】②-2 陰極

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものをを用いることができる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、Al/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、インジウム、希土類金属などを挙げることができる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作成することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下とすることが好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ぶことができる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方を透明又は半透明とすることが、電極自体が発光を透過して、発光の取り出し効率を向上させるため好ましい。

【0032】③発光層

発光層の材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物等を挙げることができる。

【0033】具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものを挙げることもできる。その代表例としては

2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス(5, 7-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4, 4'-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、2, 5-ビス[5- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフエン、2, 5-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4ジオフエニルチオフエン、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-*d*]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2-2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-[2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤を挙げることができる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628~637頁および640頁に列挙されている。

【0034】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[*f*]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビトリジオン等を挙げることができる。

【0035】また、前記スチルベン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-

メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼン等を挙げることができる。

【0036】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチルベン系誘導体も発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ビレニル)ビニル]ピラジン等を挙げることができる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

【0037】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、およびスチルベン系化合物等以外に、例えば12-フタロベリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタルイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ベリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際公開公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0038】本発明では、特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの)を用いることが好ましい。具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン、4, 4'-フェニレンジメチリデン、2, 5-キシレンジメチリデン、2, 6-ナフチレンジメチリデン、1, 4-ビフェニレンジメチリデン、1, 4-*p*-テレフェニレンジメチリデン、9, 10-アントラセンジイルジメチリデン、4, 4'-ビス(2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニル)ビフェニル、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニル)ビフェニル等、およびそれらの誘導体を挙げることができる。



【0039】このようにして形成される発光層の厚さについては特に限定はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。有機EL素子における発光層は、電界印加時に、陽極または正孔注入層から正孔を注入することができ、かつ陰極または電子注入層から電子を注入することができる注入機能、注入された電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能等を有している。なお、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさとの間には違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方を移動させることが好ましい。

#### 【0040】④正孔注入層

必要に応じて設けられる正孔注入層の材料としては、従来より光伝導材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物あるいは無機物のどちらでもよい。

【0041】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリアルアルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-3

5702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3, 526, 501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4, 950, 950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0042】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ボルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0043】上記ボルフィリン化合物の代表例としては、ボルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン銅(II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H, 23H-ボルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン（無金属）、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛

フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。

【0044】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール等を挙げることができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物も、正孔注入層の材料として使用することができる。

【0045】正孔注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

#### 【0046】⑤電子注入層

必要に応じて設けられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0047】具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol.37, No.3(1988)p.681等に記載されているジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanese Journal of Applied Physics, 27, L 269(1988)、特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報等に開示されているフルオレニリデンメタン誘

導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体およびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489や前述の第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に開示されている一連の電子伝達性化合物等が挙げられる。なお、特開昭59-194393号公報では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者の検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができることが明らかとなった。

【0048】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的にはトリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム等や、これらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn、またはPbに置き代わった金属錯体等も電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーあるいはメタルフタロシアニンまたはそれらの末端がアルキル基、スルホン基等で置換されているものも望ましい。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入層の材料として用いることができる。

【0049】電子注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0050】次に、本発明に用いられる積層体(保護層および/または封止層)について、各発明ごとに図面を参照しながら具体的に説明する。保護層は、有機EL素子の作製時、電極端子取り付けの際の機械的障害および、酸素、水分の影響を防止するために使用される。封止層は、恒久的に外部の酸素、水分の影響を防ぐために使用される。

#### 【0051】1. 第一の発明

第一の発明の有機EL素子は、図1に示すように、積層体2として構造体1の外側に保護層3を介して封止層4を配設されている。この封止層4は、酸素吸収層41および酸素バリア層42を一組とした二重層の一組以上から構成されている。以下、保護層3及び封止層4についてさらに具体的に説明する。

#### 【0052】1) 保護層

封止層4を構成する材料自体の化学的性質から、またはその積層時の物理的接触から下側の構造体1に損傷を与えることがなければ必ずしも設ける必要はないが、構造体1の損傷を最小限におさえるという観点から設けることが好ましい。第一の発明の好ましい態様では、まず上述した構造体の外表面に電気絶縁性無機化合物からなる



保護層を設ける。保護層は、少なくとも対向電極の主表面上に設けられていればよいが、構造体の外表面全面に設けられていることが特に好ましい。また、構造上、対向電極が発光層、正孔注入層または電子注入層のいずれかの層の主表面の一部に設けられている有機EL素子では、少なくとも、対向電極の下地となった層の主表面のうちで対向電極が設けられていない部分上と、対向電極の主表面上とに保護層を設けることが好ましい。保護層の材料である電気絶縁性無機化合物は、物理蒸着法（以下、PVD法ということがある）により成膜可能な電気絶縁性のものであればよく、具体例としてはMgO、GeO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、酸化チタン等の酸化物や、AlN、BN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>N等の窒化物、SiC、TiC等の炭化物、SrS、EuS、CuS、ZnS等の硫化物、またはMgF<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、BaSO<sub>4</sub>等、各種の電気絶縁性無機化合物を挙げることができる。これらの電気絶縁性無機化合物のうち、反応性蒸着法等により比較的マイルドな条件で成膜可能なGeO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO等の金属酸下物が特に好ましい。

【0053】電気絶縁性無機化合物からなる保護層は、用いる無機化合物に応じたPVD法により設けることができる。保護層を設けた側を発光面とする場合には、有機EL素子からのEL光に対する透光性に優れた保護層が得られるように材料および形成方法を選択する。PVD法としては種々の方法が知られているが、真空蒸着法またはスパッタ法を適用することが好ましい。それらは例えば以下のように細分することができるが、いずれの手法であっても適用することができる。

#### a. 真空蒸着法

抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法、反応性蒸着法、分子線エビタキシー法、ホットウォール蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等

#### b. スパッタ法

2極スパッタ法、2極マグネトロンスパッタ法、3極および4極プラズマスパッタ法、反応性スパッタ法、イオンビームスパッタ法、またはこれらを組合せた方法等

【0054】保護層の形成は、保護層を設けようとする構造体を構成している有機物が変性しないように行うことが好ましい。有機物が変性しないための条件は、その種類、換言すればその有機物が有する耐熱性などの特性により異なるが、一般に有機物の温度を200℃以下に保つことが好ましく、さらには100℃以下に保つことが好ましい。もちろん、発光層等用の有機物として高分子化合物のように熱に強い材料を使用したときは、この限りでない。以下に、方法別に好ましい形成条件を述べる。

#### ①真空蒸着法

このなかでも好ましい方法は反応性蒸着法、電子ビーム蒸着法であり、例えば反応性蒸着法で金属酸化物(MgO)からなる保護膜を形成する場合を例にとると、蒸着時間は2時間以下、好ましくは1時間以下がよい。さらに好ましくは20分以下がよい。蒸着前の真空チャンパー内の真空度は $1 \times 10^{-2}$  Pa以下、特に $6 \times 10^{-3}$  Pa以下が好ましく、その後真空チャンパー内に酸素および/または水蒸気を導入した段階では真空チャンパー内の圧力を $7 \times 10^{-3}$  Pa以上、好ましくは $1 \times 10^{-2}$  Pa以上にし、この後、蒸着原料である金属Mgを1000℃以下に加熱して蒸着する。蒸着速度は10nm/秒以下、特に3nm/秒以下が好ましい。

#### ②スパッタ法

スパッタ法は、イオンでターゲットから堆積させたい物質をはじき出すため、一般に真空蒸着法よりもエネルギーが高い。したがって真空蒸着法よりも条件は厳しい。スパッタ法の中で特に好ましい方法は反応性スパッタ法イオンビームスパッタ法である。反応性のイオンビームスパッタ法でMgOからなる保護膜を形成する（酸素のイオンビームで金属Mgをスパッタリングしかつ酸化する場合を例にとると、蒸着時間は1時間以下、好ましくは30分以下、さらに好ましくは10分以下がよい。また、酸素イオンの加速電圧は1200V以下、特に600V以下が好ましく、ビーム電流は500mA以下、特に60mA以下が好ましい。

【0055】上述のようにして形成される保護層の厚みは、蒸着速度と蒸着時間とのかねあいで決まる。保護層は厚いほどその効果が期待できるが、厚い保護層を設けるためには蒸着時間を長くするか蒸着速度を早くしなければならない。これに伴って構造体中の有機物のダメージも大きくなる。したがって、保護層の厚みにも上限が必要となる。例えば反応性蒸着法でMgOを成膜する場合、最高の蒸着速度(10nm/秒)で成膜すると有機物が受けるダメージが大きいため、この場合の蒸着時間は20分以下にする必要がある。そして、この時の膜厚の上限値は約12μmである。一方、保護層の厚みの下限はその保護効果の有無により決まり、一般に約10nm未満では薄すぎて保護層としての機能を十分に発揮することができない。なお、長寿命の有機EL素子を得るうえからは、保護層の形成過程での発光層や対向電極の特性劣化をできるだけ抑止することが好ましく、そのためには真空環境下で保護層を形成することが好ましい。そして同様の理由から、構造体を構成する発光層の形成から保護層の形成までを一連の真空環境下で行うことが特に好ましい。

【0056】また、本発明においては保護層の他の材料として、電気絶縁性高分子を好適に用いることができる。この電気絶縁性高分子化合物は、物理蒸着法（以下、PVD法ということがある）により成膜可能なもの、化学気相密着法（以下、CVD法ということがあ

る)により成膜可能なもの、またはパーフルオロアルコール、パーフルオロエーテル、パーフルオロアミン等のフッ素系溶媒に可溶なものであればよいが、透湿度の小さなものが特に好ましい。各電気絶縁性高分子化合物の具体例としては、それぞれ以下のものを挙げることができる。

【0057】①PVD法により成膜可能な電気絶縁性高分子化合物

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド(二種類のモノマーを基板上に堆積させて重合させたもの。テクニカルジャーナル、1988,30,22参照)、ポリユリア(二種類のモノマーを基板上に堆積させて重合させたもの。テクニカルジャーナル、1988,30,22参照)、特開昭63-18964号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、特開昭63-22206号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、特開昭63-238115号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、環状構造を有する含フッ素共重合体(特願平3-129852号公報参照)等。

【0058】②CVD法[プラズマ重合法(プラズマCVD)]により成膜可能な電気絶縁性高分子化合物

ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルトリメチルシラン、ポリメチルトリメトキシシラン、ポリシロキサン等。

【0059】③パーフルオロアルコール、パーフルオロエーテル、パーフルオロアミン等のフッ素系溶媒に可溶の電気絶縁性高分子化合物

特開昭63-18964号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、特開昭63-22206号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、特開昭63-238115号公報に開示されているフッ素系高分子化合物、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、環状構造を有する含フッ素共重合体(特願平3-129852号公報参照)等のフッ素系高分子化合物。

【0060】保護層は、用いる高分子化合物に応じて、それぞれPVD法(上記①の高分子化合物)、CVD法(上記②の高分子化合物)、キャスト法またはスピコート法(上記③の高分子化合物)により設けることができる。この場合の保護層の厚さは、用いる材料及形成方法にもよるが、10nm~100μmであることが好ましい。また、保護層を設けた側を発光面とする場合には、有機EL素子からのEL光に対する透光性に優れた保護層が得られるように材料及形成方法を選択する。各方法による保護層の形成は、例えば以下のようにして

行うことができる。

・PVD法は無機電気絶縁性高分子の場合と同じ方法を用いることができる。成膜条件は原料及び適用するPVD法の種類により異なるが、例えば真空蒸着法(抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法)の場合、蒸着前真空度は概ね $1 \times 10^{-2}$  Pa以下好ましくは $6 \times 10^{-3}$  Pa以下、蒸着源の加熱温度は概ね700℃以下好ましくは600℃以下、基板温度は概ね200℃以下好ましくは100℃以下であり、蒸着速度を50nm/秒以下好ましくは3nm/秒以下として成膜することが望ましい。

【0061】・CVD法

エチレン、プロピレン等の気体のモノマーをプラズマにより重合するプラズマ重合が好ましい。一般の熱分解CVDは基板温度が高温になるため不適である。

【0062】・キャスト法

原料をパーフルオロアルコール、パーフルオロエーテルまたはパーフルオロアミン等のフッ素系溶媒に溶解させ、この溶媒を構造体に展開した後、8~16時間風乾させることにより保護層を得る。乾燥時間は8時間以上であれば何時間でもよいが、16時間を超えて乾燥させても乾燥の程度に大きな差はでないので不適である。乾燥時間は通蔵12時間程度が適当である。溶液中の原料の濃度は目的とする保護層の厚さに応じて適宜選択される。

【0063】・スピコート法

上記キャスト法の場合と同様にして得た溶液を、100~20000rpm好ましくは200~8000rpmで回転させている構造体上に適量滴下し、この構造体をそのままさらに5~60秒好ましくは10~30秒回転させた後、キャスト法の場合と同様にして乾燥させることにより保護層を得る。このときの溶液の滴下量は、構造体あるいは封止しようとする有機EL素子の大きさにより異なるが、通常のスライドガラスの大きさ(25×75×1.1mm)の構造体または有機EL素子で0.6~6ml、好ましくは0.5~3mlである。溶液中の原料の濃度はキャスト法の場合と同様に、目的とする保護層の厚さに応じて適宜選択されるが、その範囲はキャスト法の場合より狭く、膜厚の制御や膜の均一性等の点から、1~40g/100ml好ましくは4~20g/100mlである。

【0064】なお、キャスト法及びスピコート法のいずれの方法においても、風乾後に真空乾燥機等を用いて30~100℃好ましくは50~80℃で、1~24時間好ましくは8~16時間、さらに乾燥することが好ましい。

【0065】2)封止層

①構成:前記保護層3の上に構造体1の陰極13側に近い方から、酸素吸収層41と酸素バリアー層42とを、この順に有する二重層の組を一組以上積層する。

②膜厚：一組が数〜数百 $\mu\text{m}$ が好ましい。

③積層方法：積層時の構造体の損傷をできるだけ抑える積層方法を採用することが好ましい。保護層と同様な積層方法を用いることができる。他には、高分子の塗布方法として知られている、浸漬法、スピンコーティング方法等を用いることができる。

④酸素吸収層：酸素吸収層 41 に用いられる材料としては、(i) イオン化ポテンシャルの小さい有機化合物、例えば電子写真感光体の正孔輸送材料、アミン系化合物、ヒドラゾン化合物等、(ii) 酸素吸着性化合物、(iii) フッ素系化合物、例えばフッ素化炭化水素の不活性液体等、(iv) 金属微粉末、例えば粒径が数 $\mu\text{m}$ 程度の Fe, Co, Ni, Cu、及びアルカリ金属、希土類金属等、仕事関数の小さい金属例えば、Al, In, Mg, Yb, Zr, Na, K等を挙げることができる。酸素の吸収層の形態としては、上記物質の単体の固体（蒸着膜、スパッター膜等）液体、または高分子への分散膜（ブチラール樹脂、PC、PS等）を挙げることができる。

#### ⑤酸素バリアー層

酸素バリアー層としては、保護層として用いた金属酸化物、窒化物、フッ化物、酸素透過係数の小さいことが知られている物質、例えばポリビニルアルコール、ブチルゴム、ポリエチレン、ポリニトリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン（サラン）、ナイロン-6等のポリアミド系樹脂等、半導体素子のパッシベーション膜として公知な、Si系窒化物等を挙げることができる。酸素バリアー層の形態としては、上記物質の蒸着膜、スパッタ膜、高分子塗布膜等を挙げることができる。

⑥なお、この他に必要に応じてこの封止層 4 の外側にさらにガラスや樹脂によってフレーム 5 を設けてもよい。

#### 【0066】2. 第二の発明

第二の発明の有機EL素子は、図2に示すように、積層体 2 の保護層 3 および／または封止層 4 の少なくとも一方が、酸素を吸着、吸蔵または消費する材料 6 を含有することを特徴とする。この第二の発明においては、保護層と封止層との厳密な区別をする必要はない。また一方だけを設けてもよい。なお、接着層 7 は、封止層として固形物を用いた場合、より強力に基板との封止を行うために使用することが好ましい。封止層を接着層と兼用させてもよい。これらの保護層および封止層のいずれか（以下、保護封止層 2' という）の中に酸素を吸着、吸蔵または消費する材料を含有させることにより、微量の素子の内部の酸素を吸着、吸蔵または消費させて、電極や有機材料への酸素の影響を防止する。接着層の中に酸素を吸着等する物質を含有させてもよい。酸素の吸着方法としては物理吸着、化学吸着のいずれでもよい。なお、酸素の吸蔵とは物理的または化学的に酸素が取り込まれることをいい、その方法としては、例えば包接、インターカレーション、吸着を挙げることができる。酸素

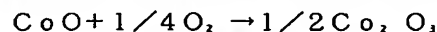
をの消費とは、化学反応による酸素の消費のことをいい、その方法としては、例えば水酸化、過酸化、水和などの酸素や配位を挙げることができる。保護封止層の形態としては、基板や構造体を被覆できるものであるならば特に制限はない。保護封止層が、金属の板状物、金属薄膜、樹脂製フィルム、樹脂成形品、ガラス製品からなる場合、酸素吸着剤等を塗布したり、マイクロカプセル化して、塗布、または蒸着させてもよい。また保護層および封止層の二つを区別して設けた場合、その間に挿入してもよい。また、保護封止層がゲル状、半ねり状、液状の物質からなる場合、酸素吸着剤等を混練して分散して使用することができる。また、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、または反応性の樹脂等を用いて保護封止層を作製する場合、酸素吸着剤等を原料に混練し、分散して使用することができる。保護封止層を基板に接着する場合、種々の接着剤を使用することができるが、接着剤の中に酸素吸着剤等を混練して使用してもよい。酸素吸着剤等の含有量は、保護封止層中 10 重量%以下であることが好ましい。10 重量%を超えると、保護封止層の均一性が損なわれることがある。0.01〜5%がさらに好ましい。

【0067】酸素を吸着、吸蔵、または消費する材料としては、たとえば以下の物質を挙げることができる。

①酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア、活性炭（不活性ガス中 120℃以上の温度で焼成したものが好ましい。）からなる群から選ばれる一以上の物質からなるもの

【0068】②周期律表第四周期の金属（Fe, Co, Ni, Mn, Cr, V, Zn, Cu）の微粉末、薄膜、その金属塩、もしくはその酸化物、または周期律表第四周期の金属（Fe, Co, Ni, Mn, Cr, V, Zn, Cu）、その金属塩もしくはその酸化物を酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト、酸性白土、モンモリロナイト、ケイソウ土（粘土鉱物）、活性アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ジルコニア、活性炭（不活性ガス中 120℃以上の温度で焼成したものが好ましい。）からなる群から選ばれる一以上の物質からなるものに担持した物質

担持する濃度は 10 重量%以下が好ましく 5%以下がさらに好ましい。たとえば、酸化コバルト（II） $\text{CoO}$  結晶を挙げることができる。この物質は、酸素を吸着する結晶性の化合物で酸素と以下の反応式で反応する。



【0069】③炭素数が 3〜30 の一級または二級の炭素を持つ炭化水素、たとえば、アルキルシクロヘキサン、アルカン、アルケン、クメン等を、周期律表第四周

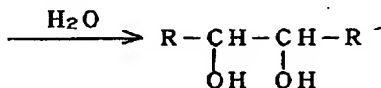
\* いることができる理由を以下説明する。①の場合、表面積の大きい化合物は酸素や有機物分子を吸着する能力がある。②の場合、金属自身、酸素によって酸化されることにより酸素を消費する。また金属、金属塩、金属酸化物は酸素を吸着する能力がある。酸化コバルト(II)の場合は、結晶が酸素を吸収して別の結晶になる反応を利用したものである。③の場合、アルカンやアルケンが存在により、金属は触媒作用を示し、下記式に示すような反応により酸素を消費する。特に無機物に担持された金属の場合、これらの生成物も酸素を吸着して酸素を系外に出すことはないので優れている。

10

【0072】

$$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}' \xrightarrow{\text{O}_2} \text{R}-\underset{\text{O}-\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}'$$

【化2】



またはアルカリ土類金属（ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等）が特に好ましい。脱水剤の含有量は、保護層中、10重量%以下である。10重量%を超えた量の脱水剤は保護層を不安定化させることがある。なお、脱水剤31を含有する保護層3の外側に、さらに、封止層等を設けてもよい。

【0076】4. 第四の発明

第四の発明に用いられる封止層は、図４に示すように、無機組成物４４を含有する光または熱硬化性樹脂層４３からなる。また、必要に応じてこの封止層４４の上に他の封止層を積層してもよい。また、この封止層４４の下側に保護層を設けてもよい。無機組成物４４としては、金属微粒子、無機酸化物粒子等を挙げることができる。具体的には、アルミナ、シリカガラス、コロイダルシリカ、ホウケイ酸ガラス、β-ユークリプタイト、バリウムガラス、チッ化ケイ素、チッ化ベリリウム、炭化ケイ素等の粒子を挙げることができる。これらの無機組成物は、全封止層に対し５０重量%以上９５重量%以下の組成比であることが好ましく、６０重量%以上８５重量%以下の組成比であることがさらに好ましい。光硬化性樹脂としては、特に制限はなく、硬化前の組成として少なくとも、多官能性モノマー、光重合開始剤（光増感剤）、環元剤、重合禁止剤等からなるものが好ましい。光の波長域としては特に制限はないが好ましくは、可視光領域（３８０～６５０ｎｍ）で反応する成分を含有するのが

好ましい。封止層4を上記の組成により制御することにより均一な膜を形成し、封止層の硬化（重合）時における収縮率や熱膨張係数を制御することができ、素子に与えられる応力に伴う劣化を抑制することができる。前述のように、このような無機組成物44を含有する光硬化性樹脂層43からなる封止層4上に他の封止層を積層してもよい。他の封止層としては、例えば酸素バリアー層、撥水層、酸素吸着層、吸湿層等を挙げることができる。また、上記光または熱硬化性樹脂は、硬化前は流動性であるために、有機EL素子を設置する状況に応じて背後面の形状をかえて硬化することが可能である。このため、上記の他の封止層を積層する場合も、初期に流動性を有し、かつ適当な処理を行なうことにより固化しうる材料や可撓性を有するフィルムが好ましい。このような光硬化性樹脂または熱硬化性樹脂としては、たとえばブチルゴム系樹脂、スチレンブタジエンゴム系樹脂、クロロブレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂などを例示することができる。さらに、上記材料は電気絶縁性に優れ、硬化の際に副産物の発生のないものであることが好ましく、このことから特にエポキシ系樹脂、シリコン系樹脂が好ましい。

#### 【0077】5. 第五の発明

第五の発明に用いられる積層体は、図5に示すように、酸素透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{cmHg})$ 以下である有機層22を少なくとも一層設けたものからなる。この有機層22の上又は下側に、さらに耐水性の封止層を積層するのが好ましい。また、この有機層22の下側に保護層を設けてもよい。図5に示す具体例のほかに図6及び図7に示す構成であってもよい。酸素透過係数の測定法としては、例えば、高分子化学第16巻第168号（1959）に記載されている方法、J. Polym. Sci. part2A-2 vol.8 p.467（1970）に記載されている方法等を挙げることができる。具体的な材料としては、ポリビニリデンクロライド（商品名：サラン）、ポリビニルクロライド、ポリビニルアルコール、セルロース、セロファン、酢酸繊維等の薄膜を挙げることができる。その成膜法としては、特に制限はなく、蒸着法、重合法、スバッタ法、キャスト法、スピンコート法等を用いることができる。なお、その他の方法として、上記材料からなるフィルムを熱圧着する方法であってもよい。さらに、湿式法（例えばキャスト法、スピンコート法）を用いる場合、あらかじめ耐水性耐薬品性の封止層を形成後成膜するのが好ましい。以上、各発明ごとに説明したが、第一から第五までの発明を適宜組み合わせたものであってもよい。

【0078】  
【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。  
【実施例1】

#### 有機EL素子の構造体の作製

25×75×1.1mmのサイズのガラス板（HOYA社製の白板ガラス）を基板として用い、この基板上にITO膜を100nmの厚さで成膜して透明電極とした（以下、ITO膜が成膜された基板を透明支持基板という）。この透明支持基板をイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した後、純水で5分間洗浄し、その後イソプロピルアルコールでリンスした後に乾燥N<sub>2</sub>ガスを吹き付けて乾燥させた。最後にUVオゾン洗浄装置（サムコインターナショナル社製）で10分間洗浄した。洗浄後の透明支持基板を市販の真空蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートにN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（以下、TPDという）を200mg入れ、また違うモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、Alq<sub>3</sub>という）を200mg入れて、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。

【0079】次いで、TPDを入れた前記抵抗加熱ポートを215～220℃まで加熱して、TPDを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板のITO膜上に堆積させて、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。次いで、正孔注入層が成膜された透明支持基板を基板ホルダーに固定したまま、Alq<sub>3</sub>を入れたモリブデン製抵抗加熱ポートを275℃まで加熱して、Alq<sub>3</sub>を蒸着速度0.1～0.2nm/秒で正孔注入層上に堆積させて、膜厚60nmの発光層を成膜した。このときの基板温度も室温であった。次に、マグネシウム（Mg）1gを予め入れておいたモリブデン製抵抗加熱ポートと銀（Ag）500mgを予め入れておいたモリブデン製抵抗加熱ポートとをそれぞれ加熱し、Mgを1.6nm/秒の蒸着速度で蒸着させ、同時にAgを0.1nm/秒の蒸着速度で蒸着させて、MgとAgとの混合金属からなる膜厚160nmの電極（対向電極）を発光層上に設けた。ガラス基板上にITO膜（電極）、正孔注入層、発光層、および対向電極を設けたことで有機EL素子が得られた。なお、この構造体では、ガラス基板上に設けられたITO膜、正孔注入層、発光層、および対応電極により積層構造体が形成されている。ここで、ITO上及びITO上にはないMg：Ag面よりIn圧着により導線を取り出した。この状態でもう一度、真空槽に戻し、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。

#### 【0080】保護層の形成

真空チャンバー内に酸素を導入して、真空チャンバー内の圧力を $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ にした。次いで、Mgが入ったモリブデン製抵抗加熱ポート（対向電極作製時のもの）を485℃に加熱して、Mgを0.5nm/秒の蒸着速度で蒸着させるとともに真空チャンバー内の酸素と反応

25

26

させて、積層構造体の外表面に膜厚 $0.3\mu\text{m}$  ( $300\text{nm}$ ) の $\text{MgO}$ 膜 (保護層) を設けた。  
 【0081】酸素吸着層・酸素バリアー層の形成  
 その後再度 $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧して $\text{Mg}$ を $1\text{nm}/*$

\*秒の蒸着速度で $0.5\mu\text{m}$ 酸素吸着層として蒸着した。  
 その後再度上記 $\text{MgO}$ を同様な方法で酸素バリアー層として $0.5\mu\text{m}$ 積層成膜した。上記、封止層まで積層後、素子を発光させた。

電圧(V)	電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	発光効率( $\text{lm}/\text{w}$ )
6	10.3	290	1.47

なお、発光面内 ( $0.3\text{cm}^2$ ) には、10倍の拡大像において、無発光点の数は5個しか見あらず、均一性がかなり良好な発光であった。後述する比較例1の結果より、保護層及び封止層の積層により、発光性能及び発光均一性は損なわれていないことがわかった。

※【0082】[実施例2] 実施例1の $\text{MgO}$  (酸素バリアー層) の上に、さらに第二のくり返し単位として $\text{Mg}$ 、 $\text{MgO}$ を同一の方法により同一膜厚で積層した。封止終了後の素子性能は、以下の様に殆ど実施例1と同様であった。

電圧(V)	電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	発光効率( $\text{lm}/\text{w}$ )	*無発光点の数
6	10.0	270	1.45	7個

\* 以下実施例1と同様、10倍の拡大像にて観察  
 【0083】[実施例3] 実施例1の酸素吸収層の $\text{Mg}$ の代わりにポリカーボート樹脂 ( $\text{Pc}$ ) への $\text{Fe}$ 微粉末分散膜を以下の手順で $100\mu\text{m}$ 積層した。 $\text{Fe}$ の平均粒径は $5\mu\text{m}$ 、分散濃度は $\text{Pc}:\text{Fe}=50:30$ 重量%の条件で、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液から浸漬塗布法により成★

20★膜した。次に酸素バリアー層として高密度ポリエチレン (出光石油化学社製、商品名: 440M) を $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ の真空中、アルミナるつぼに仕込んで真空蒸着法 (るつぼ温度:  $370^\circ\text{C}$ ) により $10\mu\text{m}$ 積層した。封止終了後の素子性能は以下の通りで、実施例1及び2と同様であった。

電圧(V)	電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	発光効率( $\text{lm}/\text{w}$ )	無発光点の数
6	10.5	287	1.43	8個

【0084】[比較例1] 保護層及び封止層 (酸素吸収層と酸素バリアー層) を設けなかったこと以外は実施例☆

☆1と同様にして有機EL素子を作製した。素子性能は以下の通りであった。

電圧(V)	電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	発光効率( $\text{lm}/\text{w}$ )	無発光点の数
6	10.6	304	1.50	3個

【0085】[比較例2] 保護層のみを積層したこと以外は実施例1と同様にして素子を作製した。発光性能 ◆

◆は、比較例1とほぼ同様であった。

電圧(V)	電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	発光効率( $\text{lm}/\text{w}$ )	無発光点の数
6	10.5	300	1.50	4個

【0086】ダークスポット抑制効果の確認  
 素子作製終了後、大気中、室温 ( $23^\circ\text{C}$ ) にて、定電流連続駆動により発光面の均一性の変化を観測した。素子作製1000時間後無発光点の数は以下のようになっ \*

\*た。測定は実施例、比較例と同様10倍の拡大視野にて行った。なお、カッコ内の数字は初期の値から増加した数を示す。

実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
------	------	------	------	------



10 (5) 11 (4) 9 (1) 105 (92) 70 (66)

この結果により酸素吸収層及び酸素バリアー層から成る封止層により有効に、無発光点の発生が抑制されていることがわかった。

【0087】輝度低下抑制効果の確認

\*

\*大気中、室温(23℃)にて、初期100cd/m<sup>2</sup>の輝度から、定電流連続駆動により輝度の変化を測定した。

輝度の半減時間(時間) 素子の震壊時間(時間)

実施例1	4,600	15,000
実施例2	9,300	20,000
実施例3	7,500	17,000
比較例1	212	953
比較例2	508	12,000

酸素吸収層及び酸素バリアー層から成る封止層により、輝度の低下が有効に抑えられることがわかった。

【0088】[実施例4]

有機EL素子の構造体の作製

25mm×75mm×1.1mmのサイズのガラス基板状にITO電極を100nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した後、純水で30分間洗浄し最後に再びイソプロピルアルコールで30分間長音波洗浄した。そしてこの透明支持基板を市販の真空蒸着装置(日本真空技術社製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、また違うモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq.)を200mg入れ真空チャンバー内を1×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した。その後TPD入りの前記ポート215~220℃まで加熱しTPDを蒸着速度0.1~0.3nm/秒で基板上に堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。これを真空層から取り出すことなく正孔注入層の上に、もう一つのポートよりAlq.を発光層として60nm積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が275℃で蒸着速度が0.1~0.2nm、基板温度は室温であった。次に、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム1gを入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ポートにインジウム500mgをいれた。その後真空層を2×10<sup>-4</sup>Paまで減圧してインジウムを0.03~0.08nm/秒の蒸着速度で蒸発させ同時に抵抗加熱法によりもう一方のモリブデン製ポートからマグネシウムを1.7~2.8nm/秒の蒸着速度で蒸着した。マグネシウム、インジウムのポート温度は、それぞれ500℃、800℃程度であった。以上の条件でマグネシウムとインジウムの混

20

合金電極を発光層のうえに150nm積層蒸着し対向電極とした。ITO/TPD/Alq/Mg:Inの素子構成の有機EL素子の構造体ができた。この有機EL素子の初期性能は電圧7V、電流密度3.6mA/cm<sup>2</sup>、輝度105cd/m<sup>2</sup>で電力変換効率1.3lm/Wであった。

【0089】保護封止層の形成

住友スリーエム社製、商品名:フロリナートFC-48、100mlに、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオキソールとの無定形共重合体粉末(デュボン社製、商品名:テフロンAFNo.1600)50gを溶解させた溶液を窒素ガスを流通させたグローボックスにいれ、白金5重量%を担持した活性炭(和光純薬社製)1gを乳鉢で粉体にした後、加えて攪拌分散した。次に、この溶液を上記の構造体に塗布してキャスト膜を作製し保護封止層とした(膜厚10ミクロン)。

30

【0090】[実施例5] イソオクタン0.01gをエーテル5mlに溶かした溶液にパラジウム0.1重量%担持活性炭1gを加えて含浸させた後、窒素ガスを流通させた焼成炉で100℃30分間乾燥させ、乳鉢で粉体にした後、窒素ガスを流通させたグローボックス中でデュボン社製テフロンAFNo.1600、50gを溶解させた住友スリーエム社製フロリナートFC-43、溶液140mlに加え、攪拌分散した。次に、この溶液を実施例4で用いた構造体に塗布してキャスト膜を作製し保護封止層とした(膜厚0.2ミリ)。

40

【0091】[実施例6] 住友スリーエム社製、商品名:フロリナートFC-43、100mlにデュボン社製テフロンAFNo.1600、50gを溶解させた溶液に一酸化コバルト(II)の粉末0.5gを実施例4と同様の方法で分散させ、この溶液を実施例4で用いた構造体に塗布してキャスト膜を作製し保護封止層とした(膜厚0.5ミリ)。

50

【0092】[実施例7] シュウ酸バナジウム0.1gを蒸留水10mlに溶解させ、活性アルミナ（和光純薬社製、商品名：ワコーゲルQ-50）10gを加えて攪拌し、蒸発皿で乾固させた後、電気炉に入れ、600℃で2時間加熱した。得られた黄色粉末を、窒素ガスを流通させたグローボックス中で50℃に加熱したパラフィン（m. p. = 42~44℃）に加えて混練した。この溶液を実施例4で用いた構造体に塗布し、放冷して厚膜を作製し保護封止層とした（膜厚約1ミリ）。

【0093】[比較例3] 住友スリーエム社製フッ素樹脂コートFC-43、100mlにテトラフルオロエチレンとパーフルオロ-2、2-ジメチル-1, 3-ジオキソールとの無定形共重合体粉末（デュボン社製、商品名：テ\*

\*フロンAFNo. 1600）50gを溶解させた溶液を窒素ガスを流通させたグローボックスにいれ、この溶液を実施例4で用いた構造体に塗布してキャスト膜を作製し保護封止層とした（膜厚10ミクロン）。

【0094】[比較例4] 窒素ガスを流通させたグローボックス中で50℃に加熱したパラフィン（m. p. = 42~44℃）を実施例4で用いた構造体に塗布し、放冷して厚膜を作製し保護封止層とした（膜厚約1ミリ）。実施例4~7および比較例3~4の有機EL素子を窒素ガスを流通させたグローボックス中で、初期輝度100cd/m<sup>2</sup>で定電流連続駆動および1ヶ月毎の非定常駆動を行った。

	連 続 駆 動		1ヶ月毎の非定常駆動 (保存寿命)
	半減寿命	破壊寿命	
実施例4	4,500時間	20,000時間以上	12ヶ月後変化なし
実施例5	5,000時間	20,000時間以上	12ヶ月後変化なし
実施例6	4,000時間	20,000時間以上	12ヶ月後変化なし
実施例7	8,000時間	10,000時間以上	12ヶ月後変化なし
比較例3	150時間	2,000時間以上	1ヶ月後 ダークスポット発生
比較例4	150時間	1,000時間以上	1ヶ月後 ダークスポット発生

このように単に保護封止層をつけるよりも、その中に脱酸素剤等を含有させることにより半減寿命、破壊寿命、保存寿命の延長に効果がみられた。

【0095】[実施例8]

有機EL素子の構造体の作製

基板ガラスに1000ÅのITO（酸化インジウム-酸化錫）膜を形成した透明電極付きガラス基板（松崎真空社製）をアセトン中で超音波洗浄し、次いで、エタノール中で煮沸処理した。さらに、空気組成のプラズマ処理をした。この表面処理した透明電極付きガラス基板を真空装置にセットし、 $5 \times 10^{-5}$  torrの真空度でN, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（以下TPDという）を200Å蒸着し、引き続きTPDと8-オキシキノリンのアルミニウム錯体（以下Alq<sup>3</sup>という）との成分が連続して変化する濃度勾配を持つ部分（傾斜構造部）100Åを形成し、引き続きAlq<sup>3</sup>を200Å蒸着した。さらに、マグネシウム（Mg）と銀（Ag）を10:1の原子比で200nm共蒸着して有機EL素子の構造体を作製した。

【0096】保護層の形成

次に、住友スリーエム社製フッ素樹脂コートFC-72中に、デュボン社製テフロンAFNo. 1600、とマグ

ネシウム粉末を重量比で100:1になるような比で分散させ、これをスポイトを用いて得られた構造体上に静かに塗布し、乾くのを待って数回同じ操作を繰り返して保護層を形成した。以上の操作は全て窒素雰囲気中で行った。このようにして作成した有機EL素子は完全固体素子であるため取り扱い易く、液漏れの心配もない。また、この素子を室温、空气中に放置したところ、半年後、直流電圧をかけたところ、均一に発光し素子に欠陥を生じなかった。

【0097】[比較例5] 実施例8の素子の保護層にマグネシウム粉末を添加しないこと以外は全く同じ操作で素子を作製し、空气中に放置した素子を発光させたところ1ヶ月で素子の表面に肉眼でも見える大きさの黒い欠陥が多数生じた。

【0098】[実施例9] 実施例8で用いた脱水剤としてのマグネシウムをモレキュラーシーブ4A（広島和光社製）に代えた以外は同様にして素子を作製した。その結果、4ヶ月間素子に欠陥が生じなかった。

【0099】[実施例10] 実施例8で用いた脱水剤としてのマグネシウムを無水硫酸マグネシウム（広島和光社製）に代えた以外は同様にして素子を作製した。その結果、3ヶ月間素子に欠陥が生じなかった。



脱水剤	性能	
Mg	6ヶ月間欠陥なし	実施例8
モレキュラーシーブ4A	4ヶ月間欠陥なし	実施例9
無水MgSO <sub>4</sub>	3ヶ月間欠陥なし	実施例10
なし	1ヶ月で欠陥生成	比較例5

なお、性能は直流電圧10Vを印加した時の発光面の状態を観察した。

#### 【0100】[実施例11]

##### 有機EL素子の構造体の作製

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法により10nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板をイソプロピルアルコール中にて5分間洗浄後に、純水中で5分間超音波洗浄を行ない、さらにUVオゾン洗浄を5分間行なった。このUVオゾン洗浄には、株式会社サムコインターナショナル研究所製の装置を用いた。この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダに固定して、モリブデン製の抵抗加熱ボートにN、N'-ビス（3-メチルフェニル）-N、N'-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン（TPD）を200mg入れ、また違うモリブデン製ボートに4, 4'-ビス（2, 2'-ジフェニルビニル）ビフェニル（DPVBi）を200mg入れて真空槽を $1 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した。その後、TPD入りの上記ボートを215～220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。これを真空槽から取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのボートよりDPVBiを発光層として40nm積層蒸着した。蒸着条件はボート温度が240℃であり、蒸着速度は0.1～0.3nm/秒、基板温度は室温であった。これを真空槽から取り出して、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダに固定した。次に、モリブデン製ボートにトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq<sub>3</sub>）を200mg入れて真空槽に装着した。さらに、モリブデン製の抵抗加熱ボートにマグネシウムリボン（1g入れ、また違うタングステン製のバスケットに銀ワイヤを500mg入れ蒸着した。その後、真空槽を $1 \times 10^{-4}$  Paまで減圧してから、Alq<sub>3</sub>の入ったボートを230℃まで加熱し、Alq<sub>3</sub>を0.01～0.03nm/秒の蒸着速度で20nm蒸着した。さらに、銀を0.01nm/秒の蒸着速度で同時に抵抗加熱法により、もう一方のモリブデンボートからマグネシウムを1.4nm/秒の蒸着速度で蒸着し始めた。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に150nmの厚さで積層蒸着し、対向電極とした。この素

子の構造体を乾燥窒素中にて、0Vから10V、0Vから-10Vへ0.5V間隔で5秒ずつで印加し、エージングを行なった。

#### 【00101】封止層の形成

次に、封止層として可視光硬化型接着剤（東亜合成化学工業社製商品名アロントイトVL）へ平均粒径1μmのシリカガラス（触媒化成社製）を70重量%の比率で混合した。この封止層を上記作製の素子の構造体の有機多層部及び電極を覆うように滴下し、太陽光により硬化させ、厚さ1mmの封止層を形成した。

【0102】[比較例6] 実施例11と同じ構成、工程で素子の構造体を作製した。封止層として東亜合成化学工業社製、商品名アロントイトVLを用い、構造体の上に実施例11と同じ条件で封止層を形成した。実施例11及び比較例6の封止した素子をそれぞれ50個ずつ作製したところ、封止によりショート、または機械的破壊により全く発光性能をもたなくなった素子は実施例11では5個、比較例6では40個であった。また、実施例11及び比較例6の封止した素子をそれぞれ10個ずつ耐久試験装置（タバエエスベック社製SH-220）内に設置し、温度を25℃→60℃を30分、60℃→25℃を30分変化させる熱サイクルを10回繰り返す熱サイクル耐久試験を行なった。この結果、まったく発光性能を持たなくなった素子は実施例11で2個、比較例6で7個あった。上記二つの試験結果より、明らかに実施例11は比較例6に比べて作製時の歩留まりの向上、熱サイクルに対する耐久性の向上がみられた。

#### 【0103】[実施例12]

##### 有機EL素子の構造体の作製

基板ガラスに1000ÅのITO（酸化インジウム-酸化錫）膜を形成した透明電極付きガラス基板（ジオマテック社製）をアセトン中で超音波洗浄し、次いで、UV洗浄装置（株式会社サムコインターナショナル研究所社製UV-300）にて洗浄した。この表面処理した透明電極付きガラス基板を真空装置にセットし、 $5 \times 10^{-4}$  torrの真空度でN、N'-（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD）を600Å蒸着し、引続き8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム錯体Alq<sub>3</sub>を500Å蒸着した。さらに、マグネシウム（Mg）と銀（Ag）を10:1の原子比で2000Å共蒸着し有機EL素子の構造体を作製した。

＊【図２】本発明の、第二の発明の具体例を模式的に示す断面図である。

【図3】本発明の、第三の発明の具体例を模式的に示す断面図である。

【図４】本発明の、第四の発明の具体例を模式的に示す断面図である。

【図5】本発明の、第五の発明の具体例を模式的に示す断面図である。

【図6】本発明の、第五の発明の他の具体例を模式的に示す断面図である。

【図 7】本発明の、第五の発明の他の具体例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】  
 1…構造体  
 10…有機EL素子  
 11…基板  
 12…陽極  
 13…陰極  
 14…有機発光材料  
 20…積層体

- 1…構造体
- 1 0…有機EL素子
- 1 1…基板
- 1 2…陽極
- 1 3…陰極
- 1 4…有機発光材料
- 2…積層体
- 2'…保護封止層
- 2 1…酸化透過係数が $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{cmHg})$ の有機層
- 3…保護層
- 3 1…脱水剤
- 4…封止剤
- 4 1…酸素吸収層
- 4 2…酸素バリア層
- 4 3…光または熱硬化性樹脂層
- 4 4…無機組成物
- 5…フレーム（ガラスまたは樹脂製）
- 6…接着層
- 7…封止基板
- 8…固体ケース

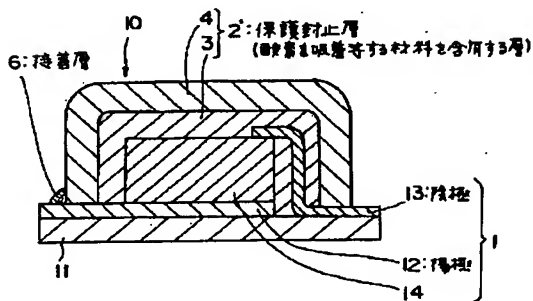
## 20

30

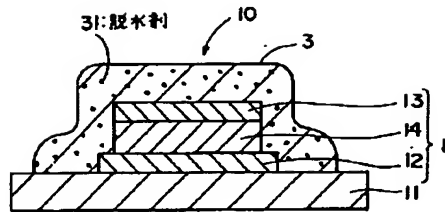
\*

【図 1】本発明の、第一の発明の具体例を模式的に示す断面図である。

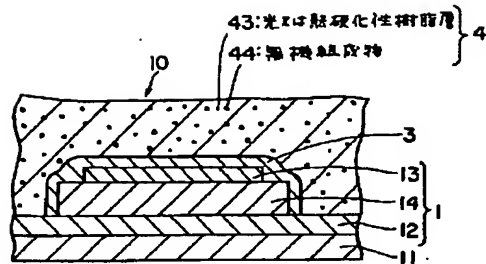
【圖2】



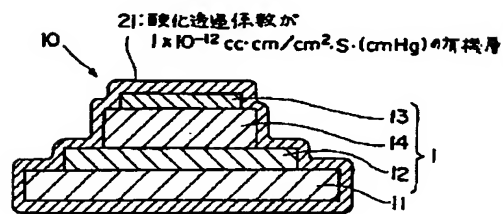
【図3】



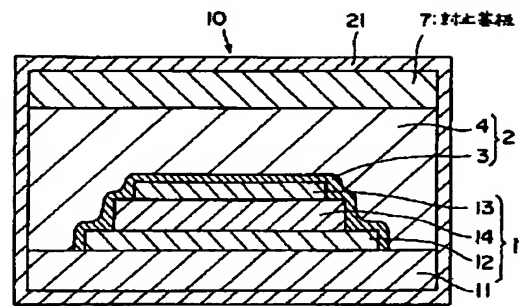
【図4】



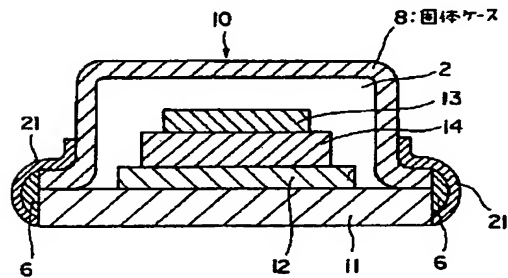
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 浩昭  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
式会社内

(72)発明者 川村 久幸  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**